FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

139. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40505

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 139

Inhaltsverzeichnis.

Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Asmus, E., u. **H. Garschagen,** Über die photometrische Bestimmung von Pyridin in Wasser und Ammoniaklösungen. Mit 5 Textabbildungen . . 81

Misra, A. L., R. C. Mehrotra u. **J. D. Tewari,** Notiz über ein neues Reagens zum Nachweis von Nitrit-Ion 89

Ziegler, M., u. **O. Glemser,** Die colorimetrische Bestimmung von Titan mit Sulfosalicylsäure. Mit 3 Textabbildungen 92

Neu, R., u. **P. Hagedorn,** Über die Unterscheidung zwischen Flavon-Glucosiden und Flavonen 96

Körner, K. F., Die Makromikrobürette. Mit 1 Textabbildung 99

Bode, H., Zur indirekten Analyse dreikomponentiger Systeme 101

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über die photometrische Bestimmung von Pyridin in Wasser und Ammoniaklösungen.

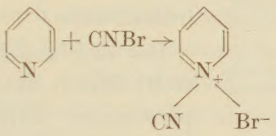
Von

E. Asmus und H. Garschagen.

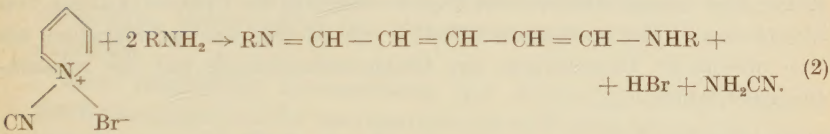
Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 31. März 1953.)

Für die Bestimmung kleiner Pyridinmengen auf optischem Wege ist schon mehrfach die Zincke[1]-Königsche[2] Reaktion vorgeschlagen worden, bei der primäre aromatische Amine mit Bromcyan und Pyridin reagieren. Unter Aufspaltung des Pyridinringes bildet sich dabei ein Polymethinfarbstoff, z. B. das Dianilid des Glutacondialdehyds. Nach Zincke wird nachstehende Reaktionsfolge angenommen:



(1)



(2)

Als Amine wurden Anilin[3, 5], β-Naphthylamin[4], Sulfanil- und Anthranilsäure[5] sowie Benzidin[6, 7] für die Bildung des Farbstoffes herangezogen. In allen oben erwähnten Fällen wurde mit Bromcyanlösung gearbeitet, die entweder durch Auflösen von kristallisiertem Bromcyan in Wasser oder durch Behandeln von Bromwasser mit Kaliumcyanid in saurer Lösung erhalten wurde.

Die meisten der oben genannten Methoden sind recht unvollkommen. Teils ist die Farbbeständigkeit recht mangelhaft, teils müssen im Verlauf der Analyse Ausschüttelverfahren angewandt werden. Die Analysendauer ist teilweise zu lang (bis zu 3 Std) und auch die Empfindlichkeit läßt zu wünschen übrig.

Bei unseren Untersuchungen über die photometrische Chlor-[8], Cyanid- und Rhodanid[9]-Bestimmung im Wasser fanden wir, daß die primären aromatischen Amine bei der Zincke-Königschen Reaktion mit Vorteil durch Barbitursäure ersetzt werden können. Wir erreichten damit außer einigen anderen Verbesserungen eine wesentliche Empfindlichkeits-

steigerung bei der Bestimmung der oben genannten Stoffe. Da die Verwendung der Bromcyanlösungen etwas lästig ist, haben wir außerdem bei der Cyanid- und Rhodanid-Bestimmung mit Chlorcyan gearbeitet, das im Verlaufe der Analyse aus p-Toluolsulfochloramidnatrium (Chloramin) und Kaliumcyanid hergestellt wird.

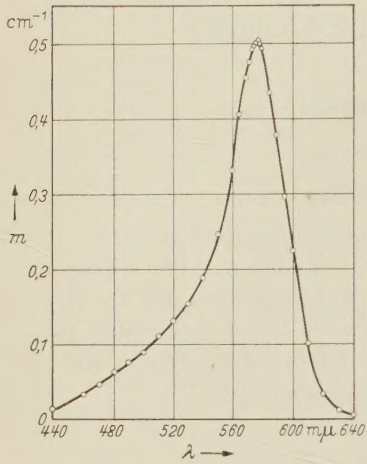


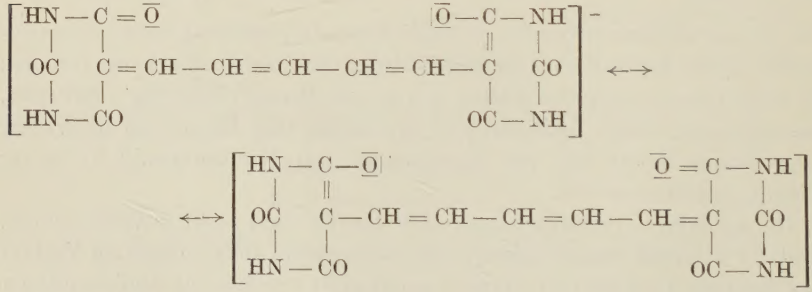
Abb. 1. Absorptionskurve des zum Pyridinnachweis benutzten Farbstoffs.

Eine auf der gleichen Basis aufgebaute optische Pyridin-Bestimmungsmethode setzt sich demnach aus folgenden zwei Teilreaktionen zusammen:

1. Bildung des Chlorcyans aus Chloramin und Cyanid;

2. Bildung des das Pyridin nachweisenden Farbstoffes nach den oben stehenden Gleichungen 1 und 2, wobei Chlorcyan an Stelle von Bromcyan und Barbitursäure an Stelle des aromatischen Amins zu treten hätte.

Der sich ausbildende rotviolette Farbstoff, dessen mit dem Beckman-Spektrophotometer aufgenommene Absorptionskurve Abb. 1 zeigt, dürfte unter Zugrundelegung der Untersuchungen von Gysling und Schwarzenbach[10] über die Methin-bis-barbitursäure als das mesomere Dibarbiturat des Glutacondialdehyds mit der schematischen Formel



anzusprechen sein. Das Maximum der verhältnismäßig sehr schmalen Absorptionsbande liegt bei 578 mμ. Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden teils mit dem Kompensations-Photometer von Leitz, teils mit dem „Elko-II" von Zeiss-Opton durchgeführt. Wegen der Lage des Absorptionsmaximums lag es nahe, mit Quecksilberlicht und Filter Hg 578 zu arbeiten. Es zeigte sich jedoch bei den Messungen, daß bei Verwendung des Kompensations-Photometers das zugehörige Filter

Hg 578 wegen seiner Durchlässigkeit für das sich an die gelbe Hg-Linie anschließende Kontinuum und der außerordentlichen Steilheit der Absorptionsbande einen beträchtlichen Filterfehler[11] aufwies. Es wurde daher in Kombination mit der Quecksilberlampe das zwar lichtschwächere aber wesentlich engere Filter 570 benutzt, bei dem bis zu den höchsten gemessenen Extinktionswerten kein Filterfehler zu bemerken war.

Bei den durchgeführten Untersuchungen, insbesondere bei der Aufnahme der Eichkurve wurde mit wäßrigen Pyridinstammlösungen gearbeitet. Zu ihrer Herstellung wurde Pyridin, reinst, (Merck) benutzt. Als Reagenzien dienten: 1%ige Kaliumcyanidlösung, 1%ige Chloraminlösung und 1%ige wäßrige Barbitursäurelösung.

In ähnlicher Weise wie bei den Cyanid- und Rhodanid-Bestimmungen[9] wurden zur Ausbildung des Chlorcyans in einem Schliffkölbchen Kaliumcyanid- und Chloraminlösung zusammengegeben, dann die auf Pyridin zu untersuchende Wasserprobe und anschließend die Barbitursäurelösung hinzugefügt. Das farbige Dibarbiturat des Glutacondialdehyds bildet sich dann im Prinzip nach einer Zeitfunktion, wie sie in Abb. 3 dargestellt ist. Es zeigte sich jedoch, daß die Farbausbildung wegen der sehr geringen Pyridinkonzentration so außerordentlich langsam erfolgte, daß das Maximum der Extinktion auch nach mehreren Stunden noch nicht erreicht war. Da ein Säurezusatz den Ablauf der Reaktion zu beschleunigen vermochte, wurde später dem Reagenziengemisch stets etwas Salzsäure zugesetzt.

Eine eingehende Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der maximal erreichten Farbstärke von den Mengenverhältnissen der Reagenzien ergab als günstigste Mischung: 2 ml 0,1 n Salzsäure, 1 ml 1%ige Kaliumcyanidlösung, 5 ml 1%ige Chloraminlösung, 5 ml Pyridinlösung und 10 ml 1%ige Barbitursäurelösung.

Tabelle 1.

Länge der Pause vor Zugabe der Pyridinlösung min	30 min nach Zugabe der Barbitursäure erreichter Extinktionsmodul cm^{-1}
0	0,89
1	0,86
5	0,68
10	0,59

Das aus Chloramin und Cyanid gebildete Chlorcyan erleidet eine wenn auch geringe Hydrolyse, daher ist es zweckmäßig, Salzsäure, Chloramin, Cyanid und Pyridin pausenlos zusammenzugeben. Läßt man vor Zugabe der Pyridinlösung eine längere Zeit verstreichen, so erreicht der Extinktionsmodul der Farblösung nur einen kleineren Wert, verglichen mit demjenigen bei pausenlosem Zusammengeben der oben genannten Reagenzien. Tab. 1 gibt den Wert des erreichten Extinktionsmoduls als Funktion der Pausendauer vor Zugabe der Pyridinlösung wieder. Die

Konzentration der letzteren betrug 5 mg/l. Auf den Wert des Endextinktionsmoduls wirkt sich aber nicht nur eine Pause vor Zugabe der Pyridinlösung aus. Von großer Bedeutung ist auch eine Pause vor dem Hinzugeben der Barbitursäure. Werden Barbitursäure und Pyridinlösung sofort hintereinander zum Reaktionsgemisch gegeben, so stellt sich das Maximum der Extinktion nur sehr langsam ein, und der Endwert des Extinktionsmoduls ist relativ gering. Mit steigender Dauer der Pause vor Zugabe der Barbitursäure wächst der Endwert des Extinktionsmoduls und wird außerdem in kürzerer Zeit erreicht, doch läßt sich ein schnellerer Ablauf der Reaktion als in 30 min nicht erzwingen. Tab. 2 zeigt die Abhängigkeit des nach dieser Zeit (vom Augenblick des Zusatzes der Barbitursäure an gerechnet) erreichten Extinktionsmoduls sowie der bis zum Eintreten des Extinktionsmaximums verstrichenen Zeit von der Reaktionsdauer des Chlorcyans mit dem Pyridin vor Zugabe der Barbitursäure. Der Pyridingehalt der untersuchten Lösung betrug bei dieser Versuchsreihe 10 mg/l.

Tabelle 2.

Reaktionszeit zwischen Chlorcyan und Pyridin vor Zugabe der Barbitursäure min	Extinktionsmodul 30 min nach Zugabe der Barbitursäure cm^{-1}	Das Maximum der Extinktion tritt ein nach min
0	0,34	etwa 200
2	1,04	90
4	1,68	30
5	1,77	30
6	1,84	30
10	1,90	30
20	2,01	30
30	2,23	30

Man erkennt an den Zahlenwerten der Tabelle, daß es zweckmäßig ist, vor Zugabe der Barbitursäure eine Pause von etwa 5 min einzuschalten. Eine Verlängerung dieser Pause, die für reproduzierbare Messungen *genau eingehalten* werden muß, über 5 min hinaus hat keinen Sinn. Wohl wird der Wert des Extinktionsmoduls noch etwas größer, das Extinktionsmaximum wird jedoch nicht früher erreicht. Die längere Pause führt daher im wesentlichen nur zu einer Verlängerung der Analysendauer. Die Zahlenwerte der Tab. 1 sind unter Einschaltung einer Pause von 5 min aufgenommen.

In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung erwähnenswert, daß nach Zugabe des Pyridins zu der das Chlorcyan enthaltenden Lösung sich intermediär ein gelber Körper ausbildet. Nach Zugabe der pyridinhaltigen Probe vertieft sich die gelbe Farbe zunächst, um nach Erreichung eines Maximums wieder langsam zu verblassen. Ohne auf die Natur dieses Farbstoffs, der uns bei der Ausarbeitung der Analysenvorschrift nicht interessierte, näher einzugehen, sind wir der Frage nach-

gegangen, ob die Stärke der intermediär auftretenden Gelbfärbung nicht auch zur Ermittelung des Pyridingehaltes der vorgelegten Probe herangezogen werden kann. Unter Verwendung von Quecksilberlicht und Filter Hg 436 beobachteten wir den maximalen Extinktionsmodul als Funktion der Pyridinkonzentration. Es ergab sich die in Abb. 2 dargestellte funktionelle Abhängigkeit. Da der Extinktionsmodul der Gelbfärbung keine sehr großen Werte zeigte und das Maximum der Färbung sich nur kurze Zeit hält, erwies sich der intermediär gebildete gelbe Farbstoff zur quantitativen Pyridinbestimmung als ungeeignet.

Wird nun nach einer Pause von 5 min dem Gemisch aus Salzsäure, Chloramin, Kaliumcyanid und Pyridin die Barbitursäure zugesetzt, so entwickelt sich im Laufe von 30 min unter gleichzeitigem Abbau der gelben Färbung die intensive rotviolette Farbe des Glutacondialdehyd-

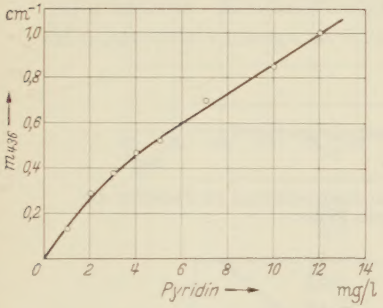


Abb. 2.

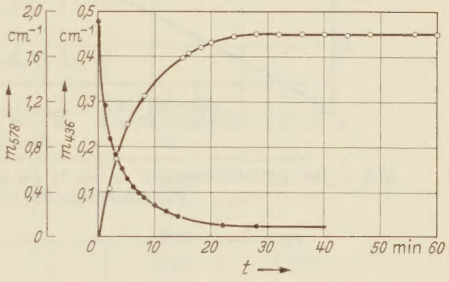


Abb. 3.

Abb. 2. Extinktionsmodul der intermediären gelben Lösung als Funktion des Pyridingehaltes, gemessen mit Hg 436.

Abb. 3. Die zeitliche Ausbildung des Polymethinfarbstoffes (○) gemessen mit Hg 578 und das gleichzeitige Abklingen der intermediär auftretenden gelben Farbe (•), gemessen mit Hg 436.

dibarbiturats. Abb. 3 zeigt die zeitliche Ausbildung des Farbstoffes und den gleichzeitig ablaufenden Abbau der gelben Farbe. Die Messungen sind mit den Hg-Linien 578 mμ und 436 mμ durchgeführt. Beim Vergleich der Modulwerte für den gelben Farbstoff mit denjenigen von Abb. 2 ist zu berücksichtigen, daß bei dem in Abb. 3 dargestellten Versuch durch die zugesetzte Barbitursäurelösung eine Verdünnung im Verhältnis 23:13 stattgefunden hat.

Das sich nach Zugabe der Barbitursäure im Laufe von 30 min ausbildende Extinktionsmaximum ist längere Zeit konstant.

Auf Grund der im vorstehenden beschriebenen Versuche ergibt sich für die Bestimmung von Pyridin in Wasser folgende Arbeitsweise:

Analysenvorschrift.

Reagenzien: 1. 1%ige wäßrige Kaliumcyanidlösung (p. a., Merck); 2. 1%ige wäßrige Chloraminlösung (p. a., Merck); 3. 1%ige wäßrige Barbitursäurelösung (f. wiss. Zwecke, Merck) (unter leichtem Erwärmen herstellbar); 4. 0,1 n Salzsäure (p. a., Merck).

Arbeitsvorschrift: In ein trockenes Schliffkölbchen gibt man nacheinander aus Büretten 2 ml Salzsäure, 1 ml Kaliumcyanid- und 5 ml Chloraminlösung, versetzt nach kurzem Umschütteln *sofort* mit 5 ml der auf Pyridin zu untersuchenden Wasserprobe und läßt nach Umschwenken *genau* 5 min verschlossen stehen. Dann fügt man aus einer Pipette unter Schütteln 10 ml Barbitursäurelösung hinzu und

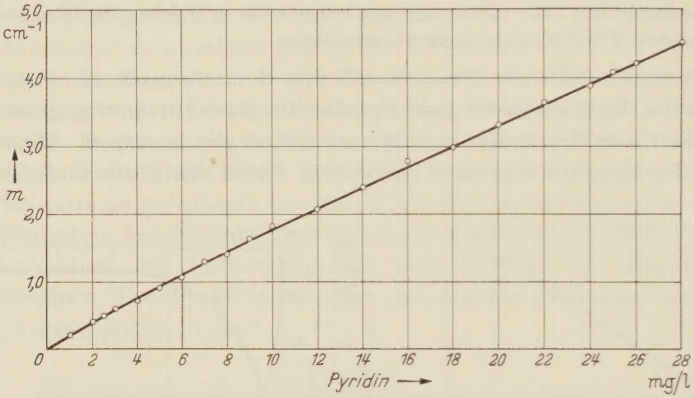


Abb. 4. Der Extinktionsmodul m (cm^{-1}) der farbigen Analysenlösung als Funktion des Pyridingehaltes der vorgelegten Probe.

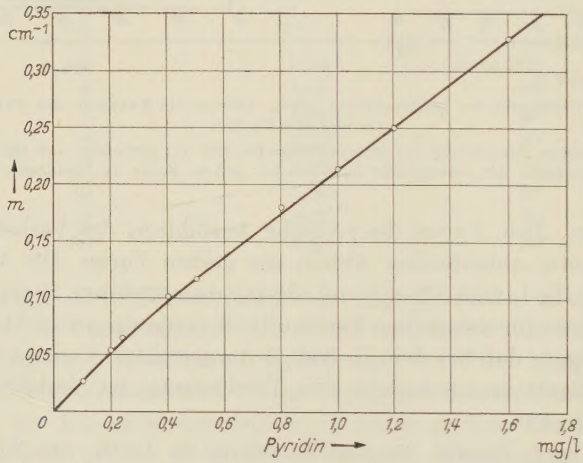


Abb. 5. Der Extinktionsmodul m (cm^{-1}) der farbigen Analysenlösung als Funktion des Pyridingehaltes der vorgelegten Probe im Gebiete sehr geringer Konzentrationen.

photometriert nach 30 min mit Quecksilberlicht und Filter 570 (Leitz-Kompensations-Photometer, „Leifo") bzw. Hg 578 (Zeiss-Stufenphotometer, Zeiss-Opton-„Elko II") gegen Wasser als Kompensationsflüssigkeit. Beim „Leifo" erübrigt sich jede Kompensationsmessung.

Die Berechnung des Pyridingehaltes erfolgt mittels der Eichkurve.

Die unter Einhaltung obiger Analysenvorschrift erhaltene Eichkurve zeigt Abb. 4. An der leichten Krümmung der Kurve erkennt man die

Ungültigkeit des LAMBERT-BEERschen Gesetzes. Im Gebiete sehr kleiner Konzentrationen (unterhalb von 2 mg/l) geschieht die Umrechnung des gemessenen Extinktionsmoduls $m = \frac{E}{d}$ (E = gemessene Extinktion, d = Schichtdicke in Zentimeter) in die gesuchte Pyridinkonzentration mittels des in Abb. 5 in vergrößertem Maßstabe wiedergegebenen Ausschnitts der Eichkurve.

Die Erfassungsgrenze für Pyridin liegt bei unserer Methode bei einer Mindestkonzentration von etwa 0,05 mg/l. Zum Vergleich sei erwähnt, daß nach Angabe von R. FABRE, R. TRUHAUT und M. HERBERT[7] die Erfassungsgrenze ihrer Methode mit 5 mg/l um zwei Zehnerpotenzen höher liegt. Die zur Bestimmung von Pyridin nach unserer Methode erforderliche Mindestflüssigkeitsmenge beträgt 5 ml, die meßbare Mindestpyridinmenge ist 0,25 μg.

Tabelle 3.

Pyridinmenge, gegeben μg	Pyridinmenge, optisch ermittelt μg
0,5	0,5
2,2	2,0
6,7	6,8
15,0	14,2
24,0	25,2
36,8	38,0
53,0	52,3
100,0	98,0
123,0	127
153,0	150

Um zu erproben, ob unsere Pyridinbestimmungsmethode sich auch in den Händen ungeübter Personen bewährt, haben wir einige quantitativ arbeitende Studenten, die noch keine größeren Erfahrungen auf dem Gebiete der optischen Analyse hatten, gebeten, den Pyridingehalt vorgelegter Wasserproben zu bestimmen. Die sehr befriedigenden Ergebnisse dieses Versuches zeigt Tab. 3.

Bestimmung von Pyridin in Ammoniaklösungen.

Eine interessante Anwendung unserer Methode schien uns in der Bestimmung von Pyridin in Ammoniak gegeben zu sein. Nach Versuchen, bei denen mit Ammoniak (p. a. Merck) gearbeitet wurde, dem abgemessene Pyridinmengen zugesetzt waren, ergab sich folgende Ergänzung zu der allgemeinen Analysenvorschrift auf S. 86.

Eine abgemessene Menge Ammoniaklösung, deren Pyridingehalt zwischen 4 und 3400 μg betragen darf, wird in einen 100 ml-Meßkolben einpipettiert. Man neutralisiert annähernd mit 25%iger Salzsäure, fügt dann zwei Tropfen einer 0,1%igen

wäßrigen p-Nitrophenollösung hinzu und titriert mit 0,1 n Salzsäure auf farblos. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser zur Marke auf und verwendet 5 ml dieser Lösung in der oben beschriebenen Weise zur photometrischen Pyridinbestimmung. Die Berechnung des Pyridingehaltes geschieht nach der Formel:

$$\text{Pyridingehalt in mg/l Ammoniaklösung} = 100\,\frac{p}{a}.$$

Dabei bedeuten: p Pyridingehalt in mg/l, ermittelt aus der Eichkurve, a einpipettierte Menge Ammoniaklösung in ml.

Nach dieser Vorschrift wurde unter anderem der Pyridingehalt des 25%igen Merckschen (p.a.)-Ammoniaks bestimmt, dessen Wert von der Herstellerfirma mit höchstens 0,0002% angegeben wird.

20 ml der Ammoniakprobe wurden zu diesem Zwecke nach den Vorschriften behandelt. Bei Verwendung von 10 cm-Küvetten wurde mit dem Kompensations-Photometer eine Extinktion $E = 0{,}46$ gemessen. Zu dem sich hieraus ergebenden Extinktionsmodul $m = \frac{E}{d} = \frac{0{,}46}{10} = 0{,}046\ \text{cm}^{-1}$ findet man mit Hilfe der Eichkurve eine Pyridinkonzentration von 0,17 mg/l. Mit diesem Wert ergibt sich der Pyridingehalt der Ammoniakprobe zu $100 \cdot \frac{0{,}17}{20} = 0{,}85$ mg/l. Im Verein mit dem Dichtewert ergibt sich ein Prozentgehalt von 0,000094%* Pyridin, also nur knapp die Hälfte des von der Herstellerfirma garantierten Höchstwertes. Auch eine Ammoniakprobe unbekannter Herkunft, die in einer Drogerie gekauft worden war, untersuchten wir auf ihren Pyridingehalt. Die Probe erwies sich als so stark pyridinhaltig, daß eine Vorverdünnung erforderlich war. Der Pyridingehalt ergab sich zu 2500 mg im Liter der unverdünnten Ammoniaklösung.

Zusammenfassung.

Es wird eine auf der Zincke-Königschen Reaktion — bei der jedoch statt eines primären aromatischen Amins Barbitursäure verwendet wird, — aufgebaute photometrische Bestimmungsmethode für Pyridin in Wasser und Ammoniak beschrieben. Mit einer Mindestflüssigkeitsmenge von 5 ml können unter Zuhilfenahme des Kompensations-Photometers von Leitz oder des „Elko-II" von Zeiss-Opton noch 0,25 μg Pyridin entsprechend einer Konzentration von 0,05 mg/l, bestimmt werden. Die Auswertung geschieht mit Hilfe einer Eichkurve.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. — Herrn Prof. K. Dimroth danken wir bestens für die leihweise Überlassung eines Beckman-Spektrophotometers. — Der eine von uns (H. G.) dankt dem Verband der Chemischen Industrie für die Gewährung einer Studienbeihilfe.

---

* Der ermittelte Wert soll nur zeigen, daß auch kleinste Pyridingehalte gemessen werden können. Er sagt nichts über die Fabrikationsgüte aus, da das Pyridin auch durch nachträgliche Verunreinigungen in die Ammoniaklösung gelangt sein könnte.

Literatur.

[1] Zincke, T.: Liebigs Ann. **333**, 340 (1904). — [2] König, W.: J. prakt. Chem. **69**, 105 (1904). — [3] Goris, A., u. A. Larsonneau: Bull. Sci. pharmacol. **28**, 497 (1921). Vgl. diese Z. **62**, 160 (1923). — [4] Barta, L.: Biochem. Z. **277**, 412 (1935). — [5] Kulikow, J. W., u. T. N. Krestowosdwigenskaja: Diese Z. **79**, 452 (1930). — [6] Alexejew, R. J.: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **8**, 807 (1939), durch Chem. Zbl. **1941** I, 2424. — [7] Fabre, R., R. Truhaut u. M. Herbert: Ann. pharmac. franç. **8**, 773 (1950). — Vgl. diese Z. **136**, 305 (1952). — [8] Asmus, E., u. H. Garschagen: Diese Z. **138**, 404 (1953). — [9] Asmus, E., u. H. Garschagen: Diese Z. **138**, 414 (1953). — [10] Gysling, H., u. G. Schwarzenbach: Helvet. chim. Acta **32**, 1484 (1949). — [11] Asmus, E.: Optik **9**, 108 (1952).

Prof. Dr. E. Asmus, Marburg/Lahn, Andréstr. 19.

Aus den chem. Laboratorien der Allahabad-Universität, Allahabad.

Notiz über ein neues Reagens zum Nachweis von Nitrit-Ion.

Von

A. L. Misra, R. C. Mehrotra und **J. D. Tewari.**

(Eingegangen am 17. April 1953.)

Für die Bestimmung kleiner Mengen Nitrit sind verschiedene Methoden angegeben worden, von denen die wichtigsten folgende Reagenzien benutzen: 1-Amino-8-naphthol-4.6-disulfosäure (Erdmann[1]), Dimethyl-α-naphthylamin (Germuth[2]), α-Naphthylamin (s. u. a. Weston[3], Lemoigne[4]), Sulfanilsäure (s. u. a. Giblin[5], Rosanov[6]). Dubský[7] verwandte verschiedene Farbstoffe zur Nitritbestimmung. Traube[8] benutzte zum Nachweis von Nitrit die Kondensationsreaktion von salpetriger Säure mit 2.4-Diamino-6-oxypyrimidin. Dubský[9] verwandte die Kondensationsreaktion mit Chrysean. Die meisten der obigen Methoden gründen sich auf die Diazotierung der im Molekül des vorgeschlagenen Reagenses vorhandenen Aminogruppe. Die Reaktionen ermöglichen eine direkte colorimetrische Nitritbestimmung.

Das von Dubský[9] benutzte Chrysean ist ein Kondensationsprodukt von Kaliumcyanid mit Schwefelwasserstoff und besitzt wahrscheinlich die Struktur eines 2-Amino-thiazol-4-thioamides. Eine angesäuerte alkoholische Lösung von Chrysean gibt nach Angabe von Dubský mit Nitrit eine rotgefärbte Lösung, aus der sich rasch ein dunkelbrauner Niederschlag abscheidet. Als Tüpfelreaktion besitzt der Nachweis eine Empfindlichkeit von 0,25 μg Nitrit in 1 Tropfen Lösung.

Es war von Interesse, andere ähnliche Thiazolderivate von definierter Konstitution in bezug auf ihre Eignung zum Nachweis von Nitrit-Ion

Tabelle 1.

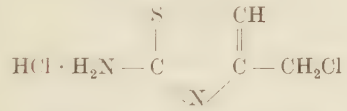
Nr.	$NaNO_2$-Lösung		Reagenslösung		Beobachtungen
	Konzentration in %	Volumen	Konzentration in %	Volumen	
1	2	10 Tropfen (0,5 ml)	5	1 Tropfen	Dunkelorangerote Farbe und sofort Niederschlagsbildung
2	1	10 Tropfen	5	1 „	Orangerote Farbe und kurz danach rötlichbrauner Niederschlag
3	0,5	10 „	5	1 „	Rötliche Orangefarbe, hierrauf rötlichbrauner Niederschlag
4	0,2	10 „	5	1 „	Zunächst gelbe Farbe, welche bei Zusatz 1 weiteren Tropfens Reagenslösung in rötlichbraunen Niederschlag übergeht.
5	0,1	10 „	5	1 „	Gelbfärbung, beim Schütteln sofort in rötlichorange übergehend; nach einiger Zeit Trübung. Weitere Tropfen Reagens fällen das Reaktionsprodukt
6	0,05	10 „	5	1 „	Wie Nr. 5
7	0,02	10 „	5	1 „	Gelbfärbung, beim Schütteln in Orangefarbe übergehend.
				2 Tropfen	Beim Zufügen des 2. Tropfens Reagens Trübung
				3 Tropfen	Beginnender Niederschlag
8	0,005	10 „	5	1 Tropfen	Beim Schütteln helle Orangefarbe, welche sich bei weiterem Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Reagenslösung vertieft; kein Niederschlag
9	0,002	10 „	5	3 Tropfen	Gelbfärbung, beim Schütteln tiefer werdend
				5 Tropfen	Bei Zusatz des weiteren Reagenses und beim Stehen entfärbt sich die Lösung stufenweise, bei Zufügen 1 Tropfens Ammoniak Wiederauftreten der Färbung

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	$NaNO_2$-Lösung		Reagenslösung		Beobachtungen
	Konzentration in %	Volumen	Konzentration in %	Volumen	
10	0,001	2 Tropfen	50	1 Tropfen	Sehr helle Gelborangefärbung, die beim Stehen verschwindet, bei Zufügen 1 Tropfens etwa 2 n NH_4OH-Lösung in Form einer gelblichen Nuance wieder erscheint
11	0,001	1 Tropfen	50	1 Tropfen	Sehr helle gelbe Farbtönung beim Behandeln mit 1 Tropfen etwa 2 n NH_4OH-Lösung
12	0,001	1 ml	1	1 ml	Beim Schütteln keine Färbung, aber Auftreten einer Gelbfärbung beim Zufügen von 2 Tropfen etwa 2 n NH_4OH-Lösung

zu prüfen. Auf Grund der durchgeführten Versuche kann das *2-Amino-4-chlormethylthiazol-hydrochlorid* (Schmelzpunkt 148—149° C), das nach der Methode von SPRAGUE, LAND und ZIEGLER[10] hergestellt wurde, als neues Farbreagens für Nitrit-Ion vorgeschlagen werden.

Der Stoff besitzt folgende Konstitutionsformel:



Er ist in Wasser leicht löslich und seine wäßrige Lösung gibt mit Nitrit zuerst eine Rotfarbung, dann sehr rasch einen dicken rötlichen Niederschlag. Die Reaktion ist durch die große Geschwindigkeit ausgezeichnet, mit welcher die Diazotierung der Amidogruppe und die Kupplung des diazotierten Moleküls mit sich selbst zu dem roten Farbstoff verlaufen.

Über die Reaktionsvorgänge, welche in Nitrit- und Reagens-Lösungen verschiedener Konzentration beobachtet werden, unterrichtet die vorstehende Tabelle.

Die Erfassungsgrenze des Nitritnachweises beträgt 1 μg. Eine gesättigte Lösung von Natriumnitrat (B. D. H. Laboratoriumsreagens) gibt keine Nitritreaktion. 2 Tropfen der konz. Lösung von Natriumnitrat und 1 Tropfen 50%iger Reagenslösung geben sofort einen weißen kristallinen Niederschlag.

Zusammenfassung.

1. Eine wäßrige Lösung von 2-Amino-4-chlormethylthiazolhydrochlorid, Schmelzpunkt 148—149° C, gibt mit Nitrit-Ion in neutraler Lösung eine Rotfärbung oder einen leuchtend roten Niederschlag. Die Reaktion gestattet eine qualitative Unterscheidung von Nitrat-Ion, mit welchem keine Färbung auftritt.

2. Das vorgeschlagene Reagens ist in Wasser löslich und die Farbreaktion mit Nitrit-Ion entsteht augenblicklich, was einen deutlichen Vorzug gegenüber den bisher für diesen Zweck angewendeten Reagenzien bedeutet.

3. Die Erfassungsgrenze beträgt 1 μg Nitrit.

Einer von den Verfassern (A. L. M.) sagt dem U. P. Scientific Research Committee verbindlichen Dank für die Bewilligung eines Stipendiums (scholarship), welches ihm ermöglichte, an dieser Untersuchung teilzunehmen.

Literatur.

[1] Erdmann, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 210 (1900); vgl. diese Z. **41**, 703 (1902). — [2] Germuth, F. G.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **1**, 28 (1929); vgl. diese Z. **87**, 59 (1932). — [3] Weston, R. S.: J. Amer. chem. Soc. **27**, 281 (1905). — [4] Lemoigne, M.: C. R. Acad. Sci. **204**, 683 (1937). — [5] Giblin, J. C., and G. Chapman: Analyst (London) **61**, 686 (1936); vgl. diese Z. **113**, 361 (1938). — [6] Rosanow, S. N., u. W. A. Kasarinowa: Diese Z. **96**, 26 (1934). — [7] Dubský, J. V., u. A. Okáč: Diese Z. **75**, 92 (1928); Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 296 (1927). — [8] Traube, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1871 (1900). — [9] Dubský, J. V., J. Trtílek u. A. Okáč: Mikrochemie **15**, 99 (1934); vgl. diese Z. **102**, 282 (1935). — [10] Sprague, J. M., A. H. Land and C. Ziegler: J. Amer. chem. Soc. **68**, 2155 (1946).

Dr. J. D. Tewari, D. Sc., Chemical Laboratories Allahabad University, Allahabad (Indien).

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

Die colorimetrische Bestimmung von Titan mit Sulfosalicylsäure.

Von

Max Ziegler und Oskar Glemser.

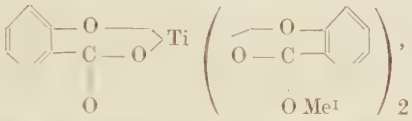
Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 15. April 1953.)

Salicylsäure gibt mit Titan(IV)-salzen in schwach saurer Lösung eine hellgelbe Färbung, die von Müller[1] zur Bestimmung des Titans vorgeschlagen wurde. Später verbesserte Schenk[2] die Methode, indem er die Farbintensität durch Arbeiten in 86—88%iger Schwefelsäure verstärkte.

Das Verfahren hat aber, abgesehen von der Verwendung hochprozentiger Schwefelsäure, einige Nachteile. So nimmt z. B. die Farbintensität beim Stehen ab; die Reaktion wird durch Eisen(III)-salze empfindlich gestört.

Wir haben gefunden, daß Titan(IV)-salze in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure eine hellgelbe Färbung hoher Intensität liefern. Gegenüber der Salicylsäure hat Sulfosalicylsäure den Vorteil der besseren Löslichkeit. Rosenheim und Sorge[3] haben verschiedene gelbgefärbte Verbindungen des Titans mit Salicylsäure beschrieben, die dem Typus



$(Me^{I} = Na, K, NH_4)$,

angehören. Wir vermuten, daß die Sulfosalicylsäure sich ähnlich verhält.

Mit Eisen(III)-salzen gibt Sulfosalicylsäure einen rotgefärbten Komplex, der nach Untersuchungen von Foley und Anderson[4] das Reagens und Eisen im Verhältnis 1:1 enthalten soll. Durch Thioglykolsäure läßt sich diese Eisen(III)-verbindung zersetzen. Es bildet sich dabei zunächst blaues $Fe(S \cdot CH_2 \cdot COOH)_3$, das, namentlich in geringeren Konzentrationen bald in Eisen(III)-salz und Dithioglykolsäure zerfällt[5]:

$$2\ Fe(S \cdot CH_2 \cdot COOH)_3 \rightarrow 2\ Fe^{++} + 3 \left| \begin{matrix} S - CH_2 \cdot COOH \\ S - CH_2 \cdot COOH \end{matrix} \right.$$

Nachweis des Titans.

Ein Tropfen der sauren Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen 4%iger Thioglykolsäurelösung vermischt und mit einigen Körnchen Natriumacetat versetzt. In der Umgebung des Salzes entsteht bei Anwesenheit von Titan alsbald eine Gelbfärbung. Man mischt durch und prüft den p_H-Wert mit Indicatorpapier. Der günstigste p_H-Wert liegt bei etwa 4. Empfindlichkeit: 1 μg TiO_2; 1:14000, neben 10 μg Fe_2O_3. Im Reagensglas beträgt die Grenzkonzentration 1:300000 infolge der größeren Schichtdicke. Die Reaktion soll bei Tageslicht ausgeführt werden, da die Färbung bei Kunstlicht leicht der Beobachtung entgeht.

Photometrische Bestimmung des Titans.

Zur quantitativen Bestimmung des Titans mit Sulfosalicylsäure wurden Messungen mit dem Kompensationsphotometer der Firma Ernst Leitz, Wetzlar vorgenommen. Zunächst wurde der für die Farbreaktion günstigste p_H-Wert ermittelt. Hierzu wurden gleiche Mengen Titan(IV)-salzlösung nach Zusatz von 5 ml 20%iger Sulfosalicylsäurelösung mit Essigsäure-Acetatpuffern auf bestimmte p_H-Werte eingestellt, die mit der Glaselektrode (Röhrenvoltmeter) kontrolliert wurden. Die Extinktion wurde im Quecksilberlicht mit Filter 445 gemessen. Das Ergebnis zeigt die Kurve der Abb. 1, die die Extinktion in Abhängigkeit vom p_H-Wert wiedergibt. Im Bereich von p_H 3.3 –4.9 ist die Extinktion konstant.

Die Farbintensität ist in diesem Bereich etwa doppelt so hoch wie die einer Peroxytitanschwefelsäurelösung gleicher Molarität.

Abb. 2 gibt die spektrale Extinktionskurve des Titan-Sulfosalicylsäurekomplexes wieder, die mit dem UNICAM-Spektrophotometer aufgenommen wurde. Die Lichtabsorption ist im nahen Ultraviolett und im Violett so stark, daß eine Lösung des Komplexes schon bei geringen Konzentrationen die visuelle colorimetrische Messung ermöglicht. Bemerkenswert ist der steile Abfall der Extinktion von 400 nach 500 mμ. Ab 500 mμ ist die Lösung praktisch vollkommen durchlässig.

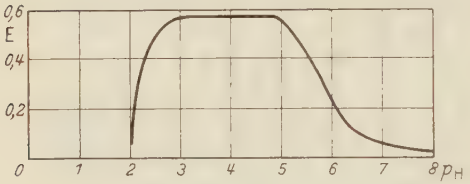


Abb. 1.

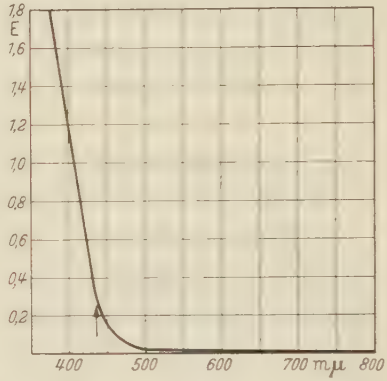


Abb. 2.

Abb. 1. Extinktion des Titan-Sulfosalicylsäurekomplexes in Abhängigkeit vom p_H-Wert.
Abb. 2. Spektrale Extinktionskurve des Titankomplexes.

Bei $p_H = 3{,}8$ wird das Maximum der Farbintensität innerhalb sehr kurzer Zeit erreicht. Die Extinktion bleibt lange konstant. (Selbst nach 24 Std wurde keine Änderung beobachtet.) Die Lösung ist nicht lichtempfindlich; die Reproduzierbarkeit der Werte ist gut (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. *Einfluß von Fremd-Ionen auf den Titan-Sulfosalicylsäurekomplex.*

Gegeben μg TiO_2/100 ml	Zusätze in μg	Gefunden μg TiO_2	Fehler in %
1125		1125	$\pm$ 0,0
1125	25000 MgO	1100	— 2,2
1500	30000 MgO	1510	+ 0,66
1875	33000 MgO	1870	— 0,26
1125	56000 CaO	1130	+ 0,44
1500	40000 CaO	1530	+ 2,0
1125	38000 Al_2O_3	1125	$\pm$ 0,0
1500	40000 Al_2O_3	1520	+ 1,3
1125	12440 Fe_2O_3	1100	— 2,2
1125	17500 Fe_2O_3	1130	+ 0,44
750	200000 Mn_2O_3*	740	— 1,3
1125	20000 Mn_2O_3	1125	$\pm$ 0,0
1125	20000 Mn_2O_3 + 10000 Fe_2O_3	1135	+ 0,88

* Gegeben als Mangan(II)-sulfat.

Aufstellung der Eichkurve.

Reines TiO_2 wurde mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen und die Schmelze in kalter 0,1 n Schwefelsäure gelöst. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß das LAMBERT-BEERsche Gesetz erfüllt ist.

Arbeitsvorschrift.

Verwendete Reagenzien. Sulfosalicylsäure: 20%ige wäßrige Lösung; Eisen(III)-chlorid: 5%ige Lösung; Essigsäure-Acetatpuffer: 6,44 g Natriumacetat (p. a.) und 10,45 ml ≈ 96%ige Essigsäure werden mit Wasser auf 1000 ml gelöst, der p_H-Wert wird durch Zugabe von Essigsäure oder Natriumacetat auf 3.8 eingestellt; Thioglykolsäure: 4%ige wäßrige Lösung; Ammoniak: 10%ige Lösung.

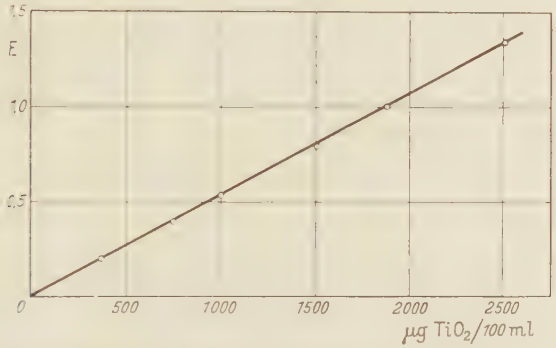


Abb. 3. Eichkurve für den Bereich 300—2500 µg TiO_2. Schichtdicke 2,0 cm.

Die nicht zu stark saure Probelösung (etwa 0,1 n schwefelsauer) wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml der Sulfosalicylsäurelösung versetzt. Bei Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen tritt Rotfarbung ein. Sind Eisen(III)-Ionen nicht vorhanden, dann fügt man einen Tropfen der Eisen(III)-chloridlösung zu und titriert mit der Ammoniaklösung bis zum Umschlag nach rein gelb. Hierauf läßt man sofort 20 ml der Pufferlösung zufließen, schüttelt um, gibt anschließend in zwei Portionen 5 ml der Thioglykolsäurelösung zu und füllt bis zur Marke auf. Man mißt nach 10 min (Quecksilberlampe, Filter 445).

Einfluß von Fremd-Ionen.

In der Tabelle sind unsere Ergebnisse über den Einfluß von Fremd-Ionen auf die Titanfärbung aufgenommen. Magnesium, Calcium, Aluminium, Eisen und Mangan beeinflussen die Reaktion nicht. Mangan wurde als Mangan(II)-sulfatlösung zugegeben, es oxydiert sich schnell zu höherwertigen Produkten. Diese werden durch Thioglykolsäure sofort wieder reduziert. Die Verwendung von Alkalilauge zum Titrieren der Probelösung ist nicht zu empfehlen, da das Titan(IV)-sulfat hierbei leicht hydrolysieren kann. Es sei noch bemerkt, daß auch Kupfer, Vanadin und Zink unter den angegebenen Bedingungen nicht stören.

Zusammenfassung.

Es werden die günstigsten Bedingungen der Farbreaktion von Titan-(IV)-salzen mit Sulfosalicylsäure für qualitative und quantitative Bestimmungen ermittelt.

Die Reaktion ist gut reproduzierbar, hochempfindlich und gestattet die Bestimmung von Titan neben Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Vanadin und Zink.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Ernst Leitz, Optische Werke Wetzlar, danken wir für apparative Unterstützung. Herrn Prof. Dr. G. O. Schenk danken wir für die freundliche Überlassung des UNICAM-Spektrophotometers.

Literatur.

[1] Müller, J. H.: J. Amer. chem. Soc. **33**, 1506 (1911). — [2] Schenk, M.: Helv. chim. Acta **19**, 1127 (1936); vgl. diese Z. **113**, 42 (1938). — [3] Rosenheim, A., u. O. Sorge: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 932 (1920). — [4] Foley, R. T., und R. C. Anderson: J. Amer. chem. Soc. **70**, 1195 (1948). — [5] Welcher, F. J.: „Organic analytical reagents", S. 159, New York 1948.

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10.

Aus dem chemischen Forschungslaboratorium der Fa. Dr. Willmar Schwabe G.m.b.H., Karlsruhe-Durlach.

Über die Unterscheidung zwischen Flavon-Glucosiden und Flavonen.

Vorläufige Mitteilung.

Von

Richard Neu und **Paul Hagedorn.**

(Eingegangen am 24. April 1953.)

Bei phytochemischen Arbeiten, insbesondere beim Nachweis, bei der Isolierung und Reindarstellung von Flavonen, ergibt sich häufig die Schwierigkeit, festzustellen, ob es sich bei der zu untersuchenden Substanz um ein Glucosid oder um ein Flavon handelt. Flavonglucoside von Aglykonen zu unterscheiden, ist schon bekannt geworden. E. Bryant[1] machte bereits den Vorschlag, die auf Flavonglucosid bzw. Flavon zu prüfende Substanz in 50%igem Alkohol mit Salzsäure und Magnesium zu reduzieren und das Gemisch mit Octylalkohol auszuschütteln. Beim Vorliegen der zu prüfenden Substanz als Glucosid ist die Octylalkoholschicht farblos, beim Vorliegen als Aglykon tritt eine starke Färbung der Alkoholschicht auf. L. Hörhammer u. R. Hänsel[2] haben gefunden, daß Rutin als Flavonglucosid und Quercetin als Flavon mit Zirkonoxychlorid eine Farbvertiefung unter Komplexbildung ergeben. Nach

dem Zusatz von Citronensäure zerfällt der Rutinkomplex unter Entfärbung, während der Quercetinkomplex farbmäßig nicht verändert wird. Auf beiden Wegen ist es also möglich, eine Unterscheidung zu treffen, ob ein Flavonglucosid oder ein Flavon vorliegt.

Wie wir nun gefunden haben, ist die Entfärbung der Flavonglucosid-Metallsalzkomplexe aber nicht auf die erwähnte Reaktion mit Zirkonoxychlorid begrenzt, sondern anscheinend allgemein für komplexbildende Metalle spezifisch, denn auch die mit Kupfer- und Cadmiumsalz auftretende Bathochromie kann durch Zugabe geeigneter Reagenzien reversibel gemacht werden, während die mit Flavonen auftretende Farbvertiefung erhalten bleibt. Wenn Rutin, Quercitrin, Hyperosid und Hesperidin mit einer verdünnten Kupferacetatlösung und dann mit einer Selendioxydlösung versetzt werden, so entfärben sich die Lösungen mit den vier Heterosiden. Quercetin und Morin, in der gleichen Weise behandelt, behalten die durch die Komplexbildung auftretende gelbgrüne Farbe. Anstelle von Selendioxyd ist auch verdünnte Essigsäure zu verwenden.

Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn Cadmium als komplexbildendes Metall verwendet wird. Auch hier bilden sich mit Rutin, Quercitrin und Hyperosid nach Zugabe von Essigsäure, unter Verschwinden der Bathochromie, die Ausgangsfarben wieder zurück, während Quercetin und Morin unter denselben Bedingungen ihren Farbton beibehalten. Hesperidin gibt mit Cadmiumacetat keine Farbänderung.

Die Reaktion kann noch mit Mengen von 1 mg Heterosid bzw. Aglykon durchgeführt werden. Eine solche Konzentration ist für eine orientierende Prüfung ausreichend. Papierchromatographisch lassen sich die Mengen entsprechend herabsetzen.

Inwieweit auch andere, nicht aufgeführte Flavonheteroside bzw. ihre Aglykone sich ebenso verhalten, wird zur Zeit von uns bearbeitet. Für eine quantitative Bestimmung der bisher untersuchten Flavone sind jedoch die beiden Komplexbildner Kupfer und Cadmium nach unseren Untersuchungen nicht vorteilhaft. Dagegen haben wir mit anderen Metallen, wie z. B. Titan, besonders charakteristische Farbänderungen von Flavonen festgestellt, die sich ausgezeichnet zum photometrischen Auswerten eignen, wie wir an anderer Stelle beschreiben werden.

Beschreibung der Versuche.

Als Reagenzien werden eine 0,01 m wäßrige Kupferacetat-, 0,01 m wäßrige Cadmiumacetat- und 1%ige wäßrige Selendioxydlösung und 10%ige Essigsäure verwendet. Die Flavonglucoside bzw. die Flavone werden zu 1% in Methanol gelöst. Vom Hesperidin konnte wegen seiner geringen Löslichkeit in Methanol nur eine gesättigte Lösung hergestellt werden.

Zur Untersuchung gelangten folgende Heteroside bzw. Aglykone:

3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon-3-rhamnoglucosid (Rutin),
3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon (Quercetin),
3,5,7,2′,4′-Pentaoxyflavon (Morin),
3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon-3-rhamnosid (Quercitrin),
3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon-3-d-galactosid (Hyperosid),
5,7,3′-Trioxy-4′-methoxy-flavanon-7-rhamnoglucosid (Hesperidin).

Das in Methanol gelöste Heterosid oder Flavon wurde mit 1 ml Kupfer- oder Cadmiumacetatlösung und dann mit 1 ml Selendioxydlösung bzw. 10%iger Essigsäure versetzt.

1 mg Rutin + 1 ml $Cu(OOCCH_3)_2$ + 1 ml SeO_2: farblos,
„ Quercetin „ „ : grüngelb,
„ Morin „ „ : gelbgrün,
„ Quercitrin „ „ : farblos,
„ Hyperosid „ „ : farblos,
— Hesperidin „ „ : farblos.

1 mg Rutin + 1 ml $Cu(OOCCH_3)_2$ + 1 ml Essigsäure: farblos,
„ Quercetin „ „ : gelb,
„ Morin „ „ : gelb,
„ Quercitrin „ „ : farblos,
— Hesperidin „ „ : farblos.

10 mg Rutin + 1 ml $Cd(OOCCH_3)_2$: gelb, schwache Fluorescenz,
„ Quercetin „ : dunkelgelb, schwache Flourescenz,
„ Morin „ : braungelb, schwache Fluorescenz,
„ Quercitrin „ : gelb, schwache Fluorescenz,
„ Hyperosid „ : gelb, schwache Fluorescenz.

10 mg Rutin + 1 ml $Cd(OOCCH_3)_2$ + 1 ml Essigsäure: Entfärbung,
„ Quercetin „ „ : gelber Niederschlag,
„ Morin „ „ : gelber Niederschlag,
„ Quercitrin „ „ : Entfärbung,
„ Hyperosid „ „ : Entfärbung.

1 mg Rutin + 1 ml $Cd(OOCCH_3)_2$: gelbgrüne Fluorescenz,
„ Quercetin „ : gelber Niederschlag, Fluorescenz,
„ Morin „ : gelbgrüner Niederschlag, Fluorescenz,
„ Quercitrin „ : gelbgrüne Fluorescenz,
„ Hyperosid „ : gelbe Fluorescenz,
— Hesperidin „ : keine Farbänderung.

1 mg Rutin + 1 ml $Cd(OOCCH_3)_2$ + 1 ml Essigsäure: Entfärbung,
„ Quercetin „ „ : grüngelber Niederschlag,
„ Morin „ „ : grüngelb,
„ Quercitrin „ „ : Entfärbung,
„ Hyperosid „ „ : Entfärbung,
— Hesperidin „ „ : keine Farbänderung.

Literatur.

[1] Bryant, E.: J. Amer. Pharmac. Assoc. **39**, 480 (1950). — [2] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **284**, 276 (1951); vgl. diese Z. **138**, 236 (1953).

Dr. Richard Neu, Karlsruhe-Durlach, Am Durlacher Bahnhof 4.
Dr. Paul Hagedorn, Karlsruhe-Durlach, Gritznerstr. 11.

Die Makromikrobürette.

Von
K. F. Körner.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 13. April 1953.)

Für einen besonderen Zweck wurde eine „Makromikrobürette" entwickelt, die seit etwa einem Jahr mit Erfolg angewendet wird. Da vielleicht auch anderwärts Interesse an der Konstruktion besteht, sei sie im folgenden kurz beschrieben. Man baute das Zuleitungsrohr einer gewöhnlichen automatischen Bürette, graduiert auf 0,2, 0,1 oder 0,05 ml, zu einer zweiten Bürette aus, die auf 0,01 ml graduiert wurde. Abb. 1 zeigt das Wesentliche der entstandenen Makromikrobürette. Zusätzlich sei auf folgende Einzelheiten aufmerksam gemacht, die sich bei der Herstellung und praktischen Anwendung der Bürette ergaben.

a) Hähne mit gerader Durchbohrung wurden grundsätzlich vermieden, da sie hohen Anforderungen an Dichte nicht genügen. Guten Abschluß des Mikrobürettenrohres gegen die Vorratsflasche bewirkt ein Einweghahn mit weit versetzten Schenkeln (1). Während vielstündigem Stehen erfolgt kein Absinken des Meniscus, auch wenn der Hahn vor Monaten das letzte Mal gefettet und in der Zwischenzeit Hunderte von Malen betätigt wurde. Das Küken dieses Hahnes läßt sich aus Capillarrohr herstellen. Man beachte, daß während des Zusammenlaufens des Glases beim Vorformen das Capillarlumen in zigarrenförmiger Gestalt von 2—3 mm Durchmesser und 15–20 mm Länge erhalten bleibt. Dies zentrale Lumen wird dann

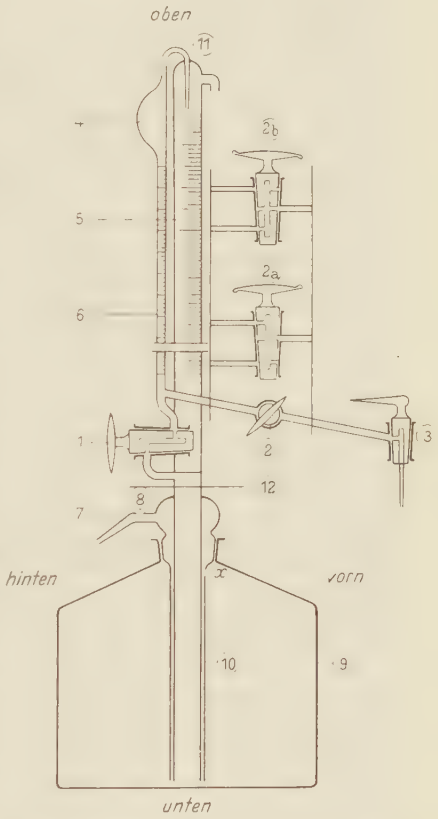


Abb. 1. Makromikrobürette in seitlicher Ansicht. Das Mikrobürettenrohr *6* ist zwecks besserer Übersicht *hinter* statt auf das Makrobürettenrohr *5* gezeichnet. *1* Einweghahn; *2* Zweiweghahn mit weit versetzten Schenkeln; *2a* bzw. *2b* Zweiweghahn *2* von oben gesehen, das Makro- bzw. Mikrobürettenrohr ist auf Ausfluß gestellt; *3* Mikrobürettenablaßhahn; *7* Stutzen zum Anschluß des Gummiballgebläses; *8* Druckausgleichöffnung. Wird von der einen Hand verschlossen (Fingerkuppe), während die andere Hand die Titrierflüssigkeit mittels Gummiballgebläse hochpumpt und Einweghahn *1* betätigt; *9* Vorratsflasche mit Hülsenschliff DIN 29; *10* Zuleitungsrohrmantel mit Kernschliff DIN 29, Druckausgleichöffnung bei *x*.

von außen an 2 einander gegenüberliegenden, weit gegeneinander versetzten Stellen angebohrt. Zwischen den beiden Bohrlöchern soll eine mindestens 7 mm breite Zone eingeschliffener Conusfläche vorhanden sein, welche die erwähnte weitgehende Abdichtung bewirkt. Man verwende 1 oder 1,5 mm starken Bohrer. Für den Hahnschenkel dient ein Capillarrohr von 2—3 mm lichter Weite. Es empfiehlt sich diese Maße einzuhalten, vor allem die angegebene untere Grenze. Der Strömungswiderstand des Einweghahnes könnte sonst zu groß werden. Soll das Makrobürettenrohr benutzt werden, so wird bekanntlich über Null aufgefüllt und der Überschuß durch den Saugheber abgesogen. Dazu ist Voraussetzung, daß die Titrierflüssigkeit auch genügend rasch im Zuleitungsrohr zurückfließen kann. Einweghähne mit gerader Bohrung können naturgemäß das beschriebene Abdichtungsvermögen bei weitem nicht erreichen, und Hähne mit schräger Bohrung von gleicher Dimension weisen gleichfalls diesen Mangel, wenn auch in geringerem Grade, auf.

b) Der Zweiweghahn mit weitversetzten Schenkeln (2) schließt ebenfalls wesentlich dichter ab als sein Gegenstück mit schräger Bohrung von gleicher Dimension, der Zweiweghahn nach Friedrichs. Bezüglich der Herstellung des Kükens sei auf a) verwiesen. Die Conuswand wird von insgesamt 4 Bohrungen durchsetzt. Zwischen jeweils 2 benachbarten Bohrlöchern soll — wie unter a) — eine mindestens 7 mm breite Zone eingeschliffener Conusoberfläche liegen. Man verwende einen 1 mm-Bohrer und für den Hahnschenkel ein Capillarrohr von 2 mm lichter Weite.

c) Soll die Mikrobürette benutzt und Titrierflüssigkeit hochgepumpt werden, so ist deren erster Anteil von Luftblasen aus dem Zuleitungsrohrlumen unterhalb des Hahnes (1) unterbrochen. Im engkalibrigen Mikrobürettenrohr können die Luftblasen nur langsam nach oben steigen. Man muß deshalb so viel Flüssigkeit hochpumpen, bis die spindelförmige Erweiterung (4) — einseitig etwas abgeflacht aus Gründen der Formschönheit, Kapazität 4—5 ml — zur Hälfte oder zu Dreiviertel gefüllt ist, und verschließt Hahn (1). Alle mitgerissenen Luftblasen entweichen momentan, und durch Regulieren an Hahn (1) wird auf Null eingestellt.

d) In Höhe der Linie (12) ist eine — nicht eingezeichnete — Schliffverbindung, DIN 21, zweckmäßig. Dadurch entsteht ein Oberteil (= Bürettenrohre und Hähne) und ein Unterteil. Das Reinigen wird vereinfacht: Man nimmt das Oberteil ab und stellt es umgekehrt in einen Standzylinder mit Chromschwefelsäure derart, daß die Rohre weitgehend gefüllt sind, die Hähne jedoch nicht mit der Chromschwefelsäure in Berührung kommen. Dann spült man mit Leitungswasser, mit destilliertem Wasser und 3mal mit einigen Millilitern Titrierflüssigkeit. Auch während des Spülens beläßt man das Oberteil in umgekehrter Stellung und füllt die (Vor)spülflüssigkeit durch das Zuleitungsrohr ein, läßt sie durch den Einweghahn (1) in das Mikrobürettenrohr (6), dann in das Makrobürettenrohr (5) fließen usw. Dann reibt man das Oberteil trocken und setzt es wieder auf das Unterteil. Nach der Erfahrung zu urteilen, scheint jeweils im Anschluß an das Einfetten der Bürettenhähne sich besonders schnell eine unvollständige Benetzung der Bürettenwand einzustellen. Um die Hähne nicht unnötig oft fetten zu müssen, wird deshalb empfohlen, beim Reinigen wie angegeben zu verfahren und keine Chromschwefelsäure an die Hähne dringen zu lassen.

Dr. med., Dipl.-Chem. K. F. Körner, Hamburg, Allgem. Krankenhaus St. Georg.

Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg.

Zur indirekten Analyse dreikomponentiger Systeme.

Von
HANS BODE.

(Eingegangen am 24. April 1953.)

In einigen Arbeiten hat P. FUCHS[1] sich mit den Grundlagen der indirekten Analyse befaßt und für die indirekte Analyse *zwei*komponentiger Systeme eine theoretisch einwandfreie Grundlage geschaffen. Seine Ausführungen beziehen sich auch auf die indirekte Analyse *drei*komponentiger Systeme, doch bedürfen hierbei einige seiner Bemerkungen einer Klarstellung. Dazu soll an das von FUCHS[1] behandelte Beispiel angeknüpft werden.

Es sei die Aufgabe gestellt, ein Gemisch von KCl ($= x$), KBr ($= y$) und KJ ($= z$) zu analysieren. Nach FUCHS ist hierfür beispielsweise in Vorschlag gebracht worden:

1. Bestimmung des Gewichts der Kaliumsalze ($= R_1$), 2. das der Silbersalze ($= R_2$) und 3. das des Silbers nach Reduktion der Silberhalogenide ($= R_3$). Die aufzustellenden Berechnungsgleichungen lauten:

$$1)\quad x + y + z = R_1$$

$$2)\quad \frac{\mathrm{AgCl}}{\mathrm{KCl}} \cdot x + \frac{\mathrm{AgBr}}{\mathrm{KBr}} \cdot y + \frac{\mathrm{AgJ}}{\mathrm{KJ}} \cdot z = R_2$$

$$3)\quad \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KCl}} \cdot x + \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KBr}} \cdot y + \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KJ}} \cdot z = R_3$$

Die Lösung läßt sich darstellen als $x = A_1 \cdot R_1 + A_2 \cdot R_2 + A_3 \cdot R_3$, wobei A_1, A_2 und A_3 reine Zahlenwerte sind, die sich aus den Atomgewichten berechnen lassen. Benutzt man zur Lösung des Gleichgewichtssystems Determinanten, so lassen sich diese A-Werte als Quotienten darstellen, wobei der Nenner die Determinante

$$\mathrm{D} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \frac{\mathrm{AgCl}}{\mathrm{KCl}} & \frac{\mathrm{AgBr}}{\mathrm{KBr}} & \frac{\mathrm{AgJ}}{\mathrm{KJ}} \\ \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KCl}} & \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KBr}} & \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KJ}} \end{vmatrix} \quad \text{ist.}$$

FUCHS berechnet auf numerischem Wege den Wert dieser Determinante und findet ihn praktisch gleich Null. Eine geringe Abweichung von Null soll auf unzureichende Genauigkeit der Atomgewichte und der Rechenhilfsmittel zurückzuführen sein. Diese Bemerkung trifft wohl für die Rechenhilfsmittel, nicht dagegen für die Atomgewichte zu, von deren

Größe die Rechnung unabhängig ist. Es läßt sich durch einige einfache Umformungen die Determinante auf die Form

$$D = \frac{\mathrm{Ag(Ag{-}K)}}{\mathrm{KCl \cdot KBr \cdot KJ}} \begin{vmatrix} \mathrm{KCl} & \mathrm{KBr} & \mathrm{KJ} \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} \text{ bringen;}$$

da zwei Zeilen gleich geworden sind, hat die Determinante den Wert Null. Dieses Ergebnis bedeutet aber, entweder daß die Gleichungen miteinander im Widerspruch stehen — was hier nicht zutrifft — oder daß die eine von ihnen die Folge der anderen ist. Daß dieser Fall zutrifft, hat Fuchs richtig erkannt, und zwar sind die 2. und 3. Gleichung nicht unabhängig voneinander. Nicht richtig dagegen ist seine Bemerkung, daß die Lösung deshalb unmöglich ist, weil das Ergebnis die unbestimmten Werte $\frac{0}{0}$ annimmt. Der Zähler von A_1 beispielsweise ist die Adjunkte des Elements R_1 der Determinante:

$$D_1 = \begin{vmatrix} R_1 & 1 & 1 \\ R_2 & \frac{\mathrm{AgBr}}{\mathrm{KBr}} & \frac{\mathrm{AgJ}}{\mathrm{KJ}} \\ R_3 & \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KBr}} & \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KJ}} \end{vmatrix}$$

und nimmt somit den Wert an:

$$D_1 = \frac{\mathrm{AgBr}}{\mathrm{KBr}} \cdot \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KJ}} - \frac{\mathrm{AgJ}}{\mathrm{KJ}} \cdot \frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KBr}} = \frac{\mathrm{Ag(Br{-}J)}}{\mathrm{KBr \cdot KJ}},$$

ein Wert, der keineswegs hier wie auch bei den Quotienten für y und z Null ist.

Fuchs sagt aus, daß die Lösung der indirekten Analyse dreikomponentiger Systeme möglich ist, „wenn man für die 3. Bestimmungsgleichung andere Eigenschaften des Gemisches als das Gewicht von Umwandlungsprodukten heranzieht, z. B. die Messung der Lichtbrechung ausführt oder wenn die Summe von 2 Komponenten irgendwie für sich allein bestimmt werden kann".

In diesem Satz sind 3 Aussagen, die für die indirekte Analyse dreikomponentiger Systeme wichtig sind, enthalten: 1. Die Bestimmung der Summe zweier Komponenten bedeutet die Ermittlung der dritten Komponente und führt so nach Eliminierung dieses dritten Stoffes auf ein zweikomponentiges System. 2. Die Bestimmung der Lichtbrechung, der Dichte oder anderer physikalischer Daten ist etwa für die Analyse von organischen Substanzen (Mischungen von Säuren, Estern usw.) von Bedeutung, dürfte aber für die vorliegende Aufgabe der Analyse eines Salzgemisches nur nach größeren Vorarbeiten durch Aufstellen von Eichkurven möglich sein. Eine dritte Bemerkung ist negativen Inhalts und besagt, daß die Durchführung der Analyse *nicht* möglich sein soll, wenn man nur Gewichte von Umwandlungsprodukten benutzt. In dieser Form ausgesprochen ist die Aussage nicht haltbar, allerdings darf diese 3. Gleichung nicht in einem für alle drei Komponenten gleichartigen stöchiometrischen Zusammenhang mit einer der beiden ersten

stehen. Wenn aber etwa die Kaliumsalze quantitativ in ihre höchsten Oxydationsstufen übergeführt werden könnten, also in $KClO_4$, $KBrO_3$ und KJO_4, ergäbe dies eine dritte Gleichung, die, mit den beiden ersten Gleichungen zusammengenommen, *ein Gleichungssystem ergibt*, bei dem *die Determinante des Nenners nicht gleich Null ist.*

Einfacher und experimentell leichter durchführbar ist folgendes Verfahren. Das Gemisch der Kaliumsalze wird mit chlorfreiem Bromwasser umgesetzt, und das entstandene Gemisch von KCl und KBr bzw. die entstehenden Silbersalze werden ausgewogen. Statt der Gl. 3 des eingangs erwähnten Gleichungssystems erhält man:

$$3a)\quad x + y + \frac{KBr}{KJ}\cdot z = R_3' \text{ oder}$$

$$3b)\quad \frac{AgCl}{KCl}\cdot x + \frac{AgBr}{KBr}\cdot y + \frac{AgBr}{KJ}\cdot z = R_3''.$$

Somit ist prinzipiell die Lösung der Aufgabe gegeben; denn die Determinanten dieser Gleichungssysteme verschwinden nicht.

Man kann auch das Halogen titrimetrisch bestimmen, und zwar sowohl im Gemisch aller drei Halogenide als nach der Bromierung. Man findet für beide Fälle die gleiche verbrauchte Menge an Silbernitrat (gemessen in Milliliter n $AgNO_3$-Lösung).

In der nachfolgenden Tab. 1 sind die Koeffizienten der Gleichungen von x = KCl, y = KBr und z = KJ für eine Reihe von Arbeitsmöglichkeiten angegeben. In der Spalte „Bestimmungsformen" bedeuten KCl, KBr, KJ das Gewicht dieser Stoffe, die Symbole Cl^-, Br^-, $Br^-(J^-)$ die titrimetrisch ermittelten Äquivalente in Milliliter n $AgNO_3$-Lösung. Die Logarithmen sind, wie üblich, ohne Kennziffer angegeben.

Tabelle 1. *Koeffizienten und deren Logarithmen für die indirekte Analyse von KCl-, KBr-, KJ-Gemischen.*

Methode	Bestimmungsformen	Koeffizienten und deren Logarithmen für x = KCl		y = KBr		z = KJ	
I	KCl, KBr, KJ . .	— 4,5783	66 071	+ 5,5781	74 650	0	
	AgCl, AgBr, AgJ .	— 4,5783	66 071	— 8,1110	90 908	— 3,5323	54 806
	AgCl, AgBr, AgBr	— 1,6769	22 451	+ 5,2090	71 676	— 3,5323	54 806
II	KCl, KBr, KJ . .	— 2,9014	46 261	+ 0,36936	56 737	+ 3,5323	54 806
	AgCl, AgBr, AgJ .	+ 2,9014	46 261	— 2,9014	46 261	0	
	KCl, KBr, KBr .	— 1,6769	22 451	+ 5,2090	71 676	— 3,5323	54 806
III	KCl, KBr, KJ . .	0		— 2,5322	40 349	+ 3,5323	54 806
	KCl, KBr, KBr .	— 4,5783	66 071	+ 8,1110	90 908	— 3,5323	54 806
	AgCl, AgBr, AgBr	+ 2,9014	46 261	— 2,9014	46 261	0	
IV	KCl, KBr, KJ . .	0		— 2,5322	40 349	+ 3,5323	54 806
	$Cl^-Br^-Br\ (J^-)$. .	0,31492	49 820	— 0,55786	74 653	+ 0,24296	38 555
	AgCl, AgBr, AgBr	— 1,6769	22 451	+ 5,2090	71 676	— 3,5323	54 806

Wird etwa die Methode III zur Lösung der Aufgabe gewählt, so werden experimentell bestimmt:

1. Gewicht der Summe der Kaliumsalze . . . . . R_1
2. Gewicht der bromierten Kaliumsalze . . . . . R_2
3. Gewicht der Silbersalze des bromierten Gemisches . . . . . R_3

Man erhält als Ergebnis das Gewicht des

$$\begin{aligned} \text{KCl:}\quad x &= \quad\quad -4{,}5783\, R_2 + 2{,}9014\, R_3, \\ \text{KBr:}\quad y &= -2{,}5322\, R_1 + 8{,}1110\, R_2 - 2{,}9014\, R_3, \\ \text{KJ:}\quad z &= +3{,}5323\, R_1 - 3{,}5323\, R_2. \end{aligned}$$

Die Koeffizienten der Gleichungen sind ungefähr von gleicher Größenordnung, aber im allgemeinen größer als 1. Es müssen die experimentellen Daten deshalb sehr genau bestimmt werden. Schon Fuchs hat mit Nachdruck hervorgehoben, daß zur Erreichung einer brauchbaren Genauigkeit für indirekte Analysen größere Einwaagen als sonst üblich gewählt werden sollen. Da die Ergebnisse als Summe bzw. Differenz von mehreren Gliedern auftreten, ist das Resultat von den Fehlern der Einzelbestimmung abhängig. Nimmt man für jede der Operationen der Methode einen Wägefehler von $\pm 0{,}2$ mg an, so kann der Gesamtfehler beim Chlorid $\pm 1{,}6$ mg, beim Bromid $\pm 2{,}7$ mg und beim Jodid $\pm 1{,}4$ mg betragen. Die größten Fehler treten bei der Kaliumbromidbestimmung auf, und zwar nicht nur bei der Methode III.

Daß die Bromidbestimmung am unsichersten ist, gilt aber auch für die sonstigen Methoden der Simultanbestimmung der Halogenide. So ist bei der potentiometrischen Bestimmung der Halogenide mit $AgNO_3$ der Wendepunkt nach der Ausfällung des Jodids beim Übergang zum Bromid gut zu ermitteln, nicht dagegen der beim Übergang vom Bromid zum Chlorid. Auch der empfohlene Zusatz von Bariumnitrat ändert nicht viel an dieser Unsicherheit, da der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt in erster Näherung von den Löslichkeitsprodukten und erst in zweiter Näherung von etwa adsorbierten Ionen bestimmt wird. Auch die Bestimmung der Halogene nebeneinander, die vom Unterschied im Redoxpotential Gebrauch macht, ist am unsichersten bei der Abtrennung des Broms vom Chlor, da hier die Normalpotentiale viel dichter beisammen liegen als die entsprechenden Werte vom Brom und Jod.

Die oben angegebenen Fehler sind absolute Werte, sind also bei kleinen Auswaagen ebensogroß wie beim Vorliegen großer Werte. Die prozentualen Fehler werden also bei kleinen Werten leicht so groß sein können, daß die indirekte Methode unbrauchbare Werte ergibt. Die ungünstigsten Verhältnisse liegen dann vor, wenn die Halogene nicht in vergleichbaren Mengen im Gemisch enthalten sind, sondern eine oder zwei Komponenten stark vorwiegen. Doch sind auch die anderen Verfahren mit gleichen Mängeln behaftet.

In der angenommenen Aufgabe war ein Gemisch der *Kaliumsalze* der drei Halogenide zu bestimmen. Liegt dagegen eine Mischung von Kalium- und Natriumhalogeniden vor und sind diese auch noch mit

Alkalisalzen anderer Säuren verunreinigt, so läßt sich auch unter diesen Bedingungen die Aufgabe lösen, die drei Halogene nebeneinander zu bestimmen. Allerdings darf nicht die Summe der Alkalisalze in der Rechnung erscheinen. Man kann etwa zur Bestimmung benutzen: Die Summe der Silbersalze vor und nach der Bromierung und die Milliliter verbrauchter $AgNO_3$-Lösung als Maß für die Zahl der Äquivalente.

Als Einschränkung gilt, daß die zusätzlich vorhandenen Alkalisalze nicht bei der Bromierung mit elementarem Brom reagieren dürfen.

Tabelle 2.

Methode	Bestimmungsform	Koeffizienten und deren Logarithmen für die indirekte Analyse von Alkalihalogenidgemischen					
		$x = Cl^-$		$y = Br^-$		$z = J^-$	
V	$Cl^-, Br^-, J^-(Br^-)$.	+ 0,1498	17 543	— 0,2576	41 103	0	
	AgCl, AgBr, AgJ.	0		— 1,7003	23 053	+ 2,7004	43 143
	AgCl, AgBr, AgBr	— 7,7975	90 174	+ 3,4978	54 380	— 2,7004	43 143

In der Tab. 2 sind die Faktoren für die Berechnung der 3 Halogen-Ionen (in diesem Fall $x = Cl^-$, $y = Br^-$ und $z = J^-$) aus den angedeuteten experimentellen Daten angegeben.

Experimentelle Durchführung.

Obwohl die Untersuchungsverfahren allgemein bekannt sind, sollen doch noch einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die sich bei der Durchführung der Analyse ergeben haben*. Zur Herstellung der Ausgangslösungen werden die Salze bei etwa 130° C getrocknet, da das KJ bei höherer Temperatur schon flüchtig ist. Die Einwaagen werden durch Eindampfen aliquoter Teile geprüft. Zur Kontrolle werden die drei einzelnen Salze mit Bromwasser versetzt und wiederum eingedampft. Ist das Bromwasser vollständig chlorfrei, ändern sich die Gewichte des KCl und KBr nicht, bei einer Einwaage von 0,4846 g KJ ergab sich eine Abnahme auf 0,3467 g KBr (berechnet 0,3464).

Die Umsetzung des Jodids mit Brom darf nicht in einer Platinschale erfolgen, denn es bilden sich immer Spuren des Hexabromoplatinats. Das Bromwasser soll auch nur in kleinen Anteilen hinzugefügt werden, bei größerem Überschuß sind in Anwesenheit von Jod gelegentlich Spuren von Jodat beobachtet worden. Zweckmäßig wird mit einer kleinen Porzellanschale (etwa 50 ml Inhalt) gearbeitet. Das zu bromierende, zur Trockne gedampfte Salzgemisch wird mit 5—10 Tropfen Bromwasser versetzt, wobei es sich zum großten Teil löst und Jod ausgeschieden wird. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis keine Jodausscheidung mehr zu bemerken und das Gewicht konstant geworden ist.

Tritt auch beim KBr eine Gewichtsabnahme ein, so ist das verwendete Brom nicht vollständig chlorfrei. Zur Herstellung eines chlorfreien Broms wird dieses in einer gesättigten KBr-Lösung gelöst und abdestilliert (vgl. Lapp u. Reimers[2]). Für die Analyse wird in der gleichen Weise verfahren. Die Lösung wird in einer kleinen Porzellanschale eingedampft und bei 130° C getrocknet und gewogen

* Die Analysen wurden von Studenten im anorganischen Praktikum in Kiel und Hamburg ausgeprobt, vor allen sind hier zu nennen die Herren stud. chem. Theume, Voss und Lüth, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle danken möchte.

(Gewicht der Kaliumsalze). Zur Bromierung wird mehrere Male mit wenig chlorfreiem Bromwasser eingedampft und ebenfalls bei 130° C getrocknet und gewogen (Gewicht der bromierten Kaliumsalze). Hier könnte die Temperatur auch ein wenig höher gewählt werden, da das Jodid nicht mehr vorhanden ist. Die gravimetrische Fällung der Silbersalze und die Titration nach Volhard erfolgt nach den üblichen Verfahren.

Um alle die experimentellen Daten zu erhalten, die zur Überprüfung aller angegebenen Methoden notwendig sind, wurde folgendermaßen verfahren: Die Halogenide, und zwar einige Proben vor und einige nach dem Bromieren, werden mit einem gemessenen Überschuß von 0,1 n $AgNO_3$-Lösung heiß in salpetersaurer Lösung gefällt, nach Abkühlen und Stehen von einigen Stunden abfiltriert und nach dem Trocknen bei 120° C gewogen (Gewicht der Silberhalogenide vor bzw. nach dem Bromieren). Der Überschuß von 0,1 n $AgNO_3$-Lösung wird zurücktitriert, dabei muß man unabhängig davon, welche Halogenidlösung untersucht wird, den gleichen Verbrauch an Silbernitrat feststellen. (Ergebnis: Angegeben in Milliliter n $AgNO_3$-Lösung.)

Von den experimentellen Ergebnissen werden in der Tab. 3 mitgeteilt: Die Mittelwerte von im allgemeinen 6 Einzelbestimmungen, der mittlere Fehler des Mittelwertes (bezogen auf die letzte Stelle) und die größten Abweichungen vom Mittelwert.

Tabelle 3.

	Mittelwert	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Größter Einzelfehler
Kaliumsalze	0,5775	± 0,7	± 3
Bromierte Kaliumsalze	0,5222	± 1,1	± 4
Silbersalze	0,9405	± 4,6	± 8
Bromierte Silbersalze	0,8855	± 2,9	± 5
Titration (Milliliter n Lösung)	5,274	± 1,3	± 4

In der Tab. 4 werden die eingewogenen Mengen der Kaliumsalze bzw. deren Anionen mit den nach verschiedenen Methoden berechneten Werten zusammengestellt. Den berechneten Werten sind die maximalen Fehler beigefügt, die sich aus den in Tab. 3 mitgeteilten mittleren Fehlern ergeben. Die größten Fehler liegen bei den Methoden vor, in die das Gewicht der Silbersalze eingeht; es dürfte die Jodidbestimmung die Ursache für diesen größeren Fehler sein.

Tabelle 4. *Vergleich der beobachteten mit den eingewogenen Werten.*

	KCl	KBr	KJ
Einwaage (Salz)	0,1771	0,2052	0,1953
Ber. Anionen	0,0842	0,1378	0,1490
Methode I.	0,1771 ± 27	0,2056 ± 56	0,1943 ± 25
II.	0,1775 ± 18	0,2047 ± 20	0,1953 ± 7
III.	0,1784 ± 14	0,2041 ± 18	0,1953 ± 7
IV.	0,1760 ± 8	0,2082 ± 22	0,1934 ± 15
V.	0,0838 ± 6	0,1394 ± 25	0,1486 ± 20

Die aus dem Mittelwert errechneten Ergebnisse stimmen gut mit den theoretischen Werten überein; die Werte sind aber auch das Mittel einer größeren Zahl von Einzelwerten. Die Fehler der Ergebnisse liegen im allgemeinen um 1%, nur bei wenigen Werten liegen Fehler bis zu 2% vor, und zwar, wie schon oben ausgeführt, vor allem bei den Bromidwerten.

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so ist festzustellen, daß grundsätzlich auch drei- oder mehrkomponentige Systeme indirekt unter Zuhilfenahme von rein chemischen Umsetzungen analysiert werden können, nur dürfen nicht zwei Bestimmungsgleichungen in Zusammenhang stehen. Ob eine Lösung möglich ist, prüft man durch die Determinante aus den Koeffizienten der Lösungsgleichungen, die nicht den Wert Null annehmen darf. Es dürfte allerdings schwierig sein, drei unabhängige Bestimmungsgleichungen zu finden, die den hohen Ansprüchen an Genauigkeit genügen, die für indirekte Analysen notwendig sind, doch ist es im angezogenen Beispiel gegeben.

Literatur.

[1] Fuchs, P.: a) diese Z. **79**, 417 (1930). — b) diese Z. **121**, 305 (1941). — c) Angew. Chem. **54**, 512 (1941). — d) diese Z. **123**, 333 (1942). — [2] Lapp H., u. H. Reimers: diese Z. **128**, 12 (1947).

Prof. Dr. Hans Bode, Hamburg 36, Jungiusstraße 6—9.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. E. Wiberg: *Anorganische Chemie* (A. F. Holleman, Lehrbuch der Chemie, 1. Teil). 30 und 31. durchgesehene Auflage. XXIV, 635 Seiten mit 166 Figuren. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952. Preis DM 28,—.

Nachdem im Jahre 1951 allein 4 Auflagen des „Holleman-Wiberg" herausgebracht werden mußten[1], um der Nachfrage zu genügen, liegt nun bereits eine neue Doppelauflage vor. Sie ist bis auf gewisse Fehlerkorrekturen, Anpassung der physikalischen Konstanten an den neuen Stand der Kenntnisse u. dgl. ein unveränderter Abdruck der vorangegangenen Doppelauflage. Einer neuen Empfehlung bedarf das ausgezeichnete Werk nicht, es wird zweifellos auch weiterhin vielen Studierenden Wegweiser auf dem Gebiet der anorganischen Chemie sein.

G. Brauer: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. 3.—6. Lieferung. 4mal 160 Seiten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1952. Preis geh. DM 21,— je Lieferung.

[1] Besprechung der 26. und 27. Auflage vgl. diese Z. **133**, 196 (1951).

Auf das umfassende, durchaus moderne Werk, das G. Brauer unter Mitarbeit zahlreicher Fachgenossen herausgibt, ist anläßlich des Erscheinens der ersten beiden Lieferungen hingewiesen worden[1]. Mit den nun vorliegenden insgesamt 6 Lieferungen ist der größte Teil des II. Kapitels „Elemente und Verbindungen" abgeschlossen. Die einzelnen Abschnitte sind bearbeitet worden von P. W. Schenk (Stickstoff, Arsen, Antimon, Wismut, Silicium, Germanium), R. Klement (Phosphor), U. Hofmann, W. Rüdorff, O. Glemser (Kohlenstoff), M. Baudler (Zinn, Blei), H. Menzel † und I. Menzel (Bor), H. Bommer (Aluminium, Scandium, Yttrium, seltene Erdmetalle), E. Dönges (Gallium, Indium, Thallium, Alkalimetalle), P. Ehrlich (Erdalkalimetalle, Titan, Zirkon, Hafnium, Thorium), O. Glemser und H. Sauer (Kupfer, Silber, Gold), R. Juza und F. Wagenknecht (Zink, Cadmium, Quecksilber), G. Brauer (Vanadin, Niob, Tantal). Die Verfasser besitzen auf den von ihnen übernommenen Gebieten große Spezialerfahrung, so daß man die ausgewählten Arbeitsvorschriften als zuverlässig ansehen kann. Sehr anzuerkennen ist die rasche Aufeinanderfolge im Erscheinen der einzelnen Lieferungen, die erwarten läßt, daß der für den Abschluß des Gesamtwerkes vorgesehene Termin nicht sehr überschritten wird. A. Kurtenacker.

Henri Guérin: *Traité de manipulation et d'analyse des Gaz.* VI, 635 Seiten mit 310 Abbildungen. Verlag Masson et Cie., Paris 1952. Preis broschiert Ffr. 4500, geb. Ffr. 5100.

Nach einem kurzen Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Gasanalyse werden zunächst in dem Abschnitt Manipulation des gaz die Probenahme von Gasen, ihre Aufbewahrung, die Gasgesetze, die benutzten Apparate und ähnliche Maßnahmen besprochen. Dann folgt eine ausführliche Schilderung der allgemeinen Methoden der Gasanalyse, an die sich eine ausführliche Erörterung des Nachweises und der Bestimmung einzelner Gase anschließt. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit der Anwendung der Gasanalyse in der Praxis (Chemische Industrie, Rauch- und Heizgase, Toxikologie, Giftgase usw.). Die Darstellung ist klar und übersichtlich, zahlreiche Abbildungen erläutern die Ausführungen. Immer wieder wird auf Störungen der einzelnen Verfahren aufmerksam gemacht, gleichzeitig geben zahlreiche Literaturhinweise die Möglichkeit, die Originalarbeiten einzusehen. Somit liegt ein Buch vor, das bei der Bedeutung, welche die Gasanalyse heute für viele Betriebe besitzt, weiten Kreisen empfohlen werden kann, zumal die neuere Literatur weitgehend erfaßt wird. A. Gehring.

Spektralanalyse. *Die Bestimmung sehr kleiner Mengen Beryllium im Urin und in der Luft* hat wegen der Giftigkeit des Metalls praktische Bedeutung. R. G. Smith, A. J. Boyle, W. G. Fredrick und B. Zak[2] entwickelten ein geeignetes spektrographisches Verfahren mit vorausgehender chemischer Anreicherung, das im wesentlichen wie folgt ausgeführt wird. *Harnuntersuchung.* 50 ml der Harnprobe werden durch Erhitzen und anschließendes Eindampfen mit 20 ml eines Gemisches von Perchlorsäure und Salpetersäure (1:3) mineralisiert. Der verbleibende feuchte Salzrückstand wird nach Abkühlen mit 25 ml Wasser gelöst, die Lösung neutralisiert man nach Überführen in ein Zentrifugenglas und Zugabe von 2 Tropfen Phenolrotlösung mit 25%iger Natronlauge, bis eben ein bleibender Phosphatniederschlag entsteht, der auch das gesamte Beryllium enthält. Er wird durch kurzes Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig Salzsäure gelöst und die Lösung nach Zugabe von 25 ml heißem Wasser sowie von einem Tropfen einer

[1] Vgl. diese Z. **134**, 363 (1951/52).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 406 (1952). Detroit Dep. of Health; Wayne Univ., Detroit (USA).

34%igen Lösung von Äthylendiamintetraacetat erneut neutralisiert. Zu der klaren Lösung fügt man unter Umrühren 1%ige Mangan(II)-chloridlösung, bis ein geringer Niederschlag bestehen bleibt, der wiederum das Beryllium enthält; er wird ebenfalls durch Zentrifugieren abgetrennt und durch Zugabe eines Tropfens Salzsäure sowie von 2 ml der als Leitsubstanz dienenden $AlCl_3$-Lösung (0,75 Al 500 ml) in Lösung gebracht. Diese nun an Beryllium stark angereicherte Lösung dient zur spektrochemischen Analyse (Anreicherungsfaktor 25). *Luftproben.* Für die Untersuchung von Raumluft werden innerhalb eines Zeitraums von 10 min 850 Liter der Luftprobe durch den elektrostatischen Abscheider der Mine Safety Appliances Co. geschickt, in welchem der gesamte in der Probe enthaltene Staub abgeschieden wird. In einem Probevolumen von 850 Liter lassen sich gesundheitlich bedenkliche Berylliumgehalte mit Sicherheit feststellen, während bei Anwendung der zwei- oder dreifachen Probemenge noch so geringe Gehalte wie 0,001 μg Beryllium m³nachgewiesen werden können. Der abgeschiedene Staub wird durch Spülen mit 95%igem Alkohol aus dem Abscheider entfernt. Nach Wegdampfen des Alkohols wird das Beryllium in Salzsäure gelöst; die Chloridlösung wird zur Trockne gedampft und anschließend mit einem Tropfen Salzsäure und 4 ml Aluminiumlösung aufgenommen. Ist der Berylliumgehalt der Luftprobe beträchtlich, so ist die erhaltene Lösung durch weiteren Zusatz von Aluminiumlösung zu verdünnen.

Zur spektrochemischen Untersuchung verwenden die Verfasser die in den USA verbreitete Einrichtung der A.R.L. (1,5 m Spektrograph, Projektion-Comparator-Densitometer, Hochspannungsfunkenerzeuger). In die zu untersuchende Lösung taucht eine mit 5 Umdrehungen/min rotierende Graphitscheibe von 0,25 mm Stärke und 12,5 mm Ø. Als Gegenelektrode dient ein zugespitzter Graphitstab von ungefähr 3 mm Ø, welcher sich etwa 4 mm über der Scheibe befindet[1]. Die Anregung erfolgt mit dem A.R.L.-Funkenerzeuger, der mit 85 Volt Primärspannung und voller Selbstinduktion betrieben wird. Die Elektroden werden zunächst 55 sec lang trocken gefunkt; hierauf bringt man die zu prüfende Lösung in ein schmales Porzellanschiffchen, das so unter die rotierende Elektrode gebracht wird, daß dieselbe möglichst tief in die Lösung eintaucht, funkt 25 sec naß vor und belichtet nach Nachregeln des Elektrodenabstandes 55 sec. Gemessen werden die Linien Be 3130,4 und Al 3059,9, bei größeren Gehalten auch Be 3131,2. Die Auswertung erfolgt in üblicher Art an Hand von Eichkurven. Die Abweichungen der Untersuchungsergebnisse vom Sollwert liegen zwischen 0 und 50%; es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die größten Abweichungen bei der Bestimmung von 0,006 μg Beryllium auftraten; bei höherem Berylliumgehalt waren die Fehler bedeutend kleiner; naturgemäß ist auch die einfachere Bestimmung des Berylliumgehalts in Luft genauer als die Bestimmung im Harn. W. Schuhknecht.

Die Bestimmung von Cadmium, Blei und Kupfer im metallischen Zink kann nach A. I. Alekseeva und L. E. Najmark[2] spektrographisch durchgeführt werden. Für hochwertige Zinksorten wird als Lichtquelle ein aktivierter Wechselstrombogen benutzt, der die Beimengungen empfindlich anzeigt. Die Analyse von minderwertigen Marken erfolgt in kondensiertem Funken. Die Elektroden bestehen aus dem zu untersuchendem Metall. Zur Aufnahme der Spektren dient der Spektrograph Q-12; photometriert wird mit Hilfe des halbautomatischen Mikrophotometers von Zeiß. Die analytischen Linienpaare wurden für jeden Fall gesondert ausgesucht. — *Zur Analyse von Zink von minderer Qualität* dienten folgende Linienpaare: zur Bestimmung von *Cadmium*: Cd 3610,51/Zn 3515,11 im Konzentrations-

[1] Vgl. diese Z. **136**, 351 (1952); **137**, 361 (1952).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betrieblab.) **195**, H. 120, 1511 [Russisch]. Inst. für Astronomie und Physik, Akad. Wissenschaften, SSR Kasachsk.

bereich 0,040—0,34% und Cd 3403,65 Zn 3515,11 im Konzentrationsbereich 0,12 bis 2%; zur Bestimmung von *Blei*: Pb 2833,07 Zn 2684,16 im Konzentrationsbereich 0,040—2%. Eine Kupferbestimmung wird in diesen Sorten nicht durchgeführt. Man arbeitet mit einer Selbstinduktion von 70000 cm, einer Kapazität von 0,01 μ F, Spannung 10000 V, Elektrodenabstand 3 mm, Elektrodendurchmesser 7 mm, Belichtungszeiten 60 sec bei einer Empfindlichkeit von 3° nach H und D, Spektrographenspaltweite 0,025 mm. Die Auswertung erfolgt an Hand einer festen Eichkurve. Der mittlere relative Bestimmungsfehler für beide Komponenten beträgt ± 5%. — *Analyse von hochwertigem Zink.* Zur Bestimmung von *Cadmium* wird das Linienpaar Cd 2288,08 Zn 2138,56 herangezogen, zur Bestimmung von *Blei* können die Pb-Linien 4057,82, 3683,74 und 2833,07 Å dienen, welche im Wechselstrombogen schon bei einer Konzentration von 0,005% eine normale Dichte besitzen. Es wird jedoch das Linienpaar Pb 2833,07 Zn 2670,53 zur Analyse bevorzugt, da sich bei ihm die geringste Streuung der Punkte ergab. Bei der Bestimmung von *Kupfer* muß entweder die Belichtungszeit verkürzt oder mit einer Blende gearbeitet werden, da die Linie 3247,54 Å schon bei einem Cu-Gehalt von 0,001% sehr intensiv ist. Bei verkürzter Belichtungszeit erzielt man gute Resultate mit dem Paar Cu 3247,54/Zn 2670,53, im zweiten Fall mit Cu 3247,54/Zn 3018,35. Im allgemeinen arbeitet man mit aktiviertem Wechselstrombogen mit einer primären Spannung von 220 V und Bogenstromstärke von 2 Amp. mit 7 mm starken zugespitzten Elektroden, einer Elektrodenentfernung von 3 mm und einer Beleuchtung durch ein dreilinsiges Kondensorsystem. Der relative Bestimmungsfehler beträgt für Cd 5%, für Cu und Pb je 6%.

Zur spektrographischen Kupferbestimmung in Duraluminiumproben verwenden B. Ja. Nekrasov und Z. V. Korovnik[1] die Linienpaare Cu I 2824 Al I 2652 und Cu I 2824/Al I 2660. Zur Verstärkung der Cu-Linie wurde mit einem Funkengenerator nach Feussner und einer Funkenstrecke von 2,5 mm gearbeitet. Die Spektrogramme wurden auf einem Quarzspektrograph Q-24 aufgenommen, bei einer Belichtungszeit von 1 min und einer Plattenempfindlichkeit von 5° nach X und D. Vor dem Spektrographenspalt war ein dreistufiger Platinabschwächer angebracht. Die Art der Probeentnahme beeinflußt die Genauigkeit der Analyse. Es ist am zweckmäßigsten, aus einem Behälter eine Probe vom flüssigen Metall durch eine Öffnung von 5—6 mm ausfließen zu lassen und den Strahl mit Wasser schnell abzukühlen. Der Bestimmungsfehler beträgt hierbei ± 2,8%, während bei anderen Arten der Probeentnahme wie Einfließen in eine Kokille usw. Fehler bis zu ± 9,5% entstehen.

Die Spektralanalyse von Aluminiumlegierungen bei Anregung der Spektren mittels Wechselstrombogens wird von V. P. Borzov und N. S. Sventickij[2] durchgeführt, wobei durch Herabsetzung der Bogenstromstärke auf 2 Amp. die Empfindlichkeit der Bestimmung wesentlich erhöht wird. Bei höherer Stromstärke ist die Beständigkeit der Bogenentladung durch Oxydbildung gefährdet. Die Arbeiten wurden mit einem konstruktiv abgeänderten Bogengenerator Typ PS-39 und einem Spektrographen Typ ISP-22 durchgeführt. Zur Analyse gelangten die Legierungen Al-2 und Al-8. In Al-2 wurden Si, Fe und Zn, in Al-8 Mg, Mn, Si und Fe bestimmt. Als Standardelektroden dienen 10 mm starke, unter 90° kegelförmig zugespitzte Kupferstäbe, als zweite Elektrode die Analysenproben in Form von 20×20×50 mm-Stäben. Die gleiche Form besitzen auch die industrieellen Standardproben von bekannter Zusammensetzung. Zur Analyse von Al-2 werden folgende Linienpaare herange-

[1] Zavodskaja Laborat (Betriebslab.) **16**, 883 (1950) [Russisch].
[2] Zavodskaja Laborat (Betriebslab.) **16**, 1509 (1950) [Russisch].

zogen: Si 2987,65 Al 3050,08; Fe 2973,2 Al 3050,08 und Zn 3345,05/Al 3050,08. Die Intensität der Linien von Beimengungen steigt in den ersten 10 sec an, bedingt durch die Überführung der Substanz auf die obere Kupferelektrode. Es wurde bei einer Spaltweite von 0,03 mm, Bogenstrecke von 1,5 mm, Bogenstromstärke von 2 Amp. und einer Belichtungszeit von 30 sec bei einer Plattenempfindlichkeit von 1° nach H und D gearbeitet. Die Analyse wurde nach der Methode der 3 Standarde durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve. Zur Analyse von Al-8 werden folgende Linienpaare verwendet: Mg 3332,2/Al 3050,08; Mn 2933,1 Al 3050,08; Si 2514,3 Al 2652,49 und Fe 2973,2 Al 3050,08 Å. Analoge Ergebnisse können erhalten werden bei Anwendung von Funken, wenn eine Kapazität von 20—30 μF parallel zur Bogenstrecke geschaltet wird.

Die Ergebnisse der Spektralanalyse der Aluminiumlegierungen Al-5 werden nach Untersuchungen von J. A. Grikit[1] durch die Wärmebehandlung und das Gießverfahren nicht beeinflußt. Eine Probe von Al-5 wurde in 3 Teile geteilt. Der eine Teil wurde thermisch nicht behandelt, der zweite gehärtet, der dritte gehärtet und anschließend gealtert. In einem anderen Versuch wurden aus einer Pfanne Proben in eine Kokille und in die Erde gegossen. Aus jeder Probe wurden 3 Muster hergestellt, die, wie oben beschrieben, thermisch verschieden behandelt wurden. Die Analysenwerte blieben praktisch unverändert.

Zur Bestimmung einer Beimengung von Nickel in Kobaltmetall wenden S. M. Černobrov und D. M. Švarc[2] die Spektralmethode an. Bei einem Konzentrationsbereich von 0,05—0,2% Nickel werden zur Analyse die Linienpaare Ni 3134,10/Co 3145,02 Å und Ni 3012,01 Co 3015,68 Å herangezogen. Die Eisenlinien Fe I 3134,11; 3011,48; 3145,06; 3144,49; 3016,18; 3015,91 und 3014,17 Å wirken bei einem geringen Eisengehalt (etwa 0,01%) nicht störend. Die Linien Fe I 3091,58; Fe I 3075,72 und Fe I 3083,74 Å treten erst bei hoher Eisenkonzentration (0,5%) auf. Die Kupferlinie Cu I 3012,00 bei einer Cu-Konzentration von weniger als 0,1% und die Nickellinie Ni 3145,72 Å bei einer Ni-Konzentration von ungefähr 0,1% stören ebenfalls nicht. Das zu untersuchende Metall wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand zur Zerstörung von Nitrat bei 600—700° C geglüht. Das erhaltene Oxydpulver wird mit reinem Kohlepulver im Verhältnis 1:2 gemischt, um die Verbrennungsbedingungen im Bogen zu stabilisieren. Man arbeitet mit spektralreinen 6 mm starken Kohleelektroden. Die untere Elektrode wird 3 mm tief angebohrt, der Durchmesser des erhaltenen Kraters beträgt 3,5—4 mm, die Wandstärke 1 mm. Der Krater wird mit der zu untersuchenden Substanz als Oxyd-Kohlegemisch gefüllt. Die obere Elektrode wird zu einem Kegel von einem Durchmesser von 2 mm zugespitzt. Die Bogenstromstärke beträgt 8 Amp., die Belichtungszeit 1,5 min, der Elektrodenabstand 2 mm und die Spektrographenspaltweite 0,02 mm. Zur Abschwächung der Intensität der Spektrallinien des Nickels wird bei der Aufnahme des Spektrums eine 30%ige Platinblende vor die zweite Kondensorlinse geschaltet. Die quantitative Auswertung des Nickelgehaltes im Kobalt erfolgt nach der Methode der 3 Standards. Auf jeder Platte werden die zu untersuchende Probe und 3 Standards 2mal aufgenommen. Die untersuchten Proben des reinen metallischen Kobalts enthielten im Mittel 0,1% Nickel, 0,01% Eisen und 0,005% Kupfer. Bei einem mittleren Nickelgehalt von 0,097% betrug die Abweichung 0,008%. Die Methode zeigt gut übereinstimmende Ergebnisse mit der chemischen Methode. A. Trofimow.

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 884 (1950) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1505 (1950) [Russisch]. Inst. für Nickel-Kobalt-Zinn-Industrie.

Zur Bestimmung der Spurenelemente in Fleisch verwenden A. J. Mitteldorf und D. O. Landon[1] die Spektralanalyse. Die Fleischproben wurden verascht und die Asche wurde in Elektroden aus reinstem Graphit abgefunkt. Vergleichsstandards (synthetische Fleischaschen) wurden aus reinstem KPO_3, NaCl und MgO unter Zusatz von Salzen der Spurenelemente hergestellt. Die Standards und die zu untersuchenden Ascheproben wurden mit Aluminiumsulfat und Graphit im Verhältnis 1:2:3 gemischt. Ein 1,5 m Gitterspektrograph mit 12 Amp. direkt zündendem Bogen und Schwärzungsmesser der Applied Research Laboratories wurde verwendet. Der Durchmesser der unteren (positiven) Elektrode betrug etwa 8 mm mit einem Krater von etwa 5 mm Durchmesser und 1,5 mm Tiefe; die obere Elektrode hatte etwa 4 mm Durchmesser. Die Brenndauer betrug stets 1 min. Zur quantitativen Bestimmung der Elemente diente der Film S. A. Nr. 1. Entwicklung erfolgte während 2 min im Entwickler D-19 bei 21° C, Fixierung im Eastman-Rapid-Fixierbad. Zur Auswertung diente das Zweilinien-Verfahren von Levy. Die Aluminiumlinien 2669,2 Å und 3066,2 Å dienten als innere Standards. Reinste Chemikalien, dreifach destilliertes Wasser, Platingeräte und ein Muffelofen mit Spezialabdeckung gelangten zur Benutzung. Der Aschegehalt der Fleischproben lag zwischen 0,82 und 0,98%. Elemente, die nur in geringsten Spuren vorhanden sind (z. B. Kobalt), wurden durch Oxinfällung und Zentrifugieren mit anschließendem Veraschen angereichert. Die spektrographische Untersuchung verschiedener Fleischsorten ergab folgende Gehalte in Teilen je Million: Na: 410, K: 3000, Ca: 26, Mg: 210, Fe: 31, P: 1700, Cu: 0,45, Zn: 47, Mn: 0,02, B 0,05, Si: 0,01—0,1, Al: 0,005—0,05. Spuren von Pb, Sn, Mo, Co, Ni, Cr, Ag in der Größenordnung 0,002—0,01. Die Werte für Natrium, Kalium und Phosphor wurden auf naßchemischem Wege ermittelt. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode wurde an der Eisenbestimmung gezeigt. Der mittlere Fehler lag bei 7,8%. Bei den Spurenelementen wird der Fehler mit etwa 50—100% angenommen. Außerdem werden Angaben über die Nachweisempfindlichkeit derjenigen Elemente gemacht, die nicht im Fleisch nachgewiesen werden konnten. H. Pohl.

Die theoretischen Grundlagen des Bouguer-Beerschen Absorptionsgesetzes behandelt F. C. Strong[2]. Er weist darauf hin, daß das Beersche Gesetz zumeist aus experimentellen Daten abgeleitet wird, und teilt anschließend eine eigene theoretische Ableitung dieser Gesetzmäßigkeit auf der Grundlage der modernen Auffassungen von Materie und Energie mit. Er betrachtet den Lichtstrom als Anzahl Photonen, die pro Zeiteinheit in eine Lösung eintreten, den Absorptionsvorgang als Bindung dieser Photonen durch Moleküle und Ionen und führt die Wahrscheinlichkeit der Bindung auf die Flächenverhältnisse in den Elementarteilchen des absorbierenden Materials zurück.

Der Verfasser diskutiert das ausgehend von diesen Voraussetzungen abgeleitete Gesetz und erläutert Einzelfälle seiner Anwendung an graphischen Darstellungen. Den Schluß der Arbeit bildet eine Zusammenstellung verschiedener Ursachen für experimentell beobachtete, scheinbare Abweichungen vom Beerschen Gesetz.

W. Schuhknecht.

Polarographie. *Die Bestimmung von Zinkoxyd in der Luft* nach I. B. Kogan[3] erfolgt in einer Elektrolytlösung bestehend aus gleichen Teilen 5%iger Ammonium-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 469 (1952). Armour Res. Found. of Illinois Inst. of Technol., Chicago 16, Ill.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 338 (1952). Villanova College, Villanova, Pa. (USA).

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 8, 932 [Russisch]. Ukrainisches Inst. für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten.

chloridlösung und 1%iger Ammoniaklösung. Das Aerosol von Zinkoxyd wird in evakuierten 1 Liter-Flaschen über 2 n Salpetersäure aufgefangen. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,005 mg ZnO in 1 Liter Luft. Als Anode dient eine Kalomelelektrode, die mit der zu polarographierenden Lösung über eine Agar-Agar-Brücke verbunden ist. Das Halbwellenpotential von Zink unter diesen Bedingungen beträgt −1,43 V. Zur Zurückdrangung der Maxima werden 2 - 3 Tropfen 0,25%ige Gelatinelösung zugegeben. Die polarographischen Wellen sind deutlich ausgeprägt. Man beginnt mit der Polarographierung bei 1 V. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve.

Die von P. N. Kovalenko und N. A. Lektorskaja[1] *ausgearbeitete polarographische Bestimmung von Zinn und Antimon im metallischem Blei* beruht auf der vorangehenden Fällung von Zinn als Phosphat und Mitfällung von Antimon mit Metazinnsäure aus salpetersaurer Lösung. Die gefällten Niederschläge werden in Salzsäure gelöst und die Lösung polarographiert. Die Diffusionswellen sind proportional der Konzentration von Zinn und Antimon. Nach dieser Methode können bis 0,005% Sn und 0,016% Sb in metallischem Blei bestimmt werden. — *Zur Bestimmung von Zinn in Bleielektrolyt und metallischem Blei* wird eine Probe von 40—2,5 g mit einem Sn-Gehalt von 2—10 mg durch Erwärmen in Salpetersäure (1:3) in Gegenwart von 10—15 ml 50%iger Natriumtartratlösung gelöst. Die Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak bis zur Bildung einer schwachen Trübung neutralisiert und mit Salpetersäure auf eine Acidität von 0,4—1,2 n eingestellt. Die Lösung wird zum Sieden gebracht und Zinn mit 5 ml 25%iger Na_2HPO_4-Lösung (mit Salpetersäure schwach angesäuert) gefällt. Man erwärmt noch 20—25 min, filtriert, wäscht den Niederschlag mit 1%iger Kaliumnitratlösung, löst in 20—40 ml heißer 6 n Salzsäure und polarographiert. — *Zur Bestimmung von Antimon* werden in einem 250 ml-Becherglas 1—5 g zu untersuchendes Blei und 0,02 g metallisches Zinn durch Erwärmen in Salpetersäure (1,2) gelöst. Die Lösung wird mit heißem Wasser auf 150—200 ml verdünnt, man gibt 2,5—2,0 g Ammoniumnitrat zu, kocht 1—2 min und filtriert nach 20—30 min. Man wascht den Niederschlag mit heißer 0,5%iger Ammoniumnitratlösung bis zur vollständigen Trennung von Blei, löst in heißer Salzsäure unter Zugabe von 2 ml Bromwasser, verdünnt mit der 3—4fachen Menge Wasser, erwärmt bis zum vollständigen Entweichen von Brom, leitet 1 Std Wasserstoff durch und polarographiert.

Zur Kobaltbestimmung in gebrauchten Autotraktorölen S. G. Koltypin[2] die polarographische Methode an, welche in Pyridin oder Ammoniak als indifferenten Elektrolyten durchgeführt wird. Man verdampft in einer Porzellanschale 10—15 g Öl, verascht den Rückstand im Muffelofen bei 500—600° C, behandelt die Asche mit 10 ml Salzsäure (1 : 1) und 5—6 Tropfen Salpetersäure (D 1,4) und verdampft zur Trockene. Der Rückstand wird in 12 ml 2 n Salzsäure unter leichtem Erwärmen gelost, die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit 5 ml Pyridin und 0,25 ml 5%iger Gelatinelösung versetzt und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. 10 ml der filtrierten Losung werden in den Elektrolyseur gebracht, 20—25 min mit Wasserstoff belüftet und dann in üblicher Methode beim Reduktionspotential des Kobalts, d. h. bei 0,9—1,2 V polarographiert. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve. Diese einfache Methode gibt genügend genaue Resultate. Die Abweichung betrug bei einem Co-Gehalt von 0,0203 g + 0,5 bis + 3,94%.

A. Trofimow.

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 924 (1950) [Russisch]. Univ. Rostow.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1430 (1950) [Russisch]. Zentr.-wiss. Forsch.-Inst. für Automobiltransport.

Trans-trans- und cis-cis-Muconsäure lassen sich nach Z. Fencl[1] an der Quecksilbertropfelektrode reduzieren und dadurch polarographisch bestimmen. Die Reduktion erfolgt unter Verbrauch von zwei Elektronen je Molekül, was der Reduktion zu Hexen-(3)-dicarbonsäure entspricht. Als Grundlösung dient eine Acetatpufferlösung von p_H 4,5. Zwischen p_H 1,3 und 5,7 erscheint eine einzige Stromstufe, die der Reduktion der undissoziierten Säure entspricht und deren Höhe der Säurekonzentration proportional ist. Das Halbstufenpotential verschiebt sich mit dem p_H-Wert der Lösung. In stärker saurer Lösung entstehen Strommaxima. Bei p_H über 6 kommt es zur Ausbildung weiterer Stromstufen bei Erniedrigung der anfänglichen Stufen, die schließlich ganz verschwinden. Dies hängt mit der Ausbildung dissoziierter Formen der Säuren zusammen. Die beiden isomeren Formen der Muconsäure lassen sich polarographisch nicht unterscheiden und daher auf diesem Wege nicht nebeneinander bestimmen. R. Lang.

Ju. K. Delimarskij und I. L. Abarbarčuk[2] weisen auf die Möglichkeit einer *polarographischen Bestimmung geringer Mengen AgCl, $CoCl_2$ und $AsBr_3$ in wasserfreiem Pyridin* an festen Platinelektroden hin. Das Pyridin enthält 1% KCNS als Elektrolyt. Die Aufschreibung der Polarogramme erfolgt automatisch. Die Elektrolyse wird in einem Reagensglas mit eingeschliffenem Stopfen durchgeführt, die Elektroden sind in das Glas eingeschmolzen. Als Kathode dient ein 6 mm langer und 0,2 mm starker Platindraht, als Anode ein 4 cm^2 großes Platinblech. Man arbeitet mit 10 ml Lösung. Zwischen der Größe des Diffusionsstromes und der Konzentration von AgCl, $CoCl_2$ und $AsBr_3$ besteht eine lineare Abhängigkeit. Das Abscheidungspotential von Kalium ist genügend hoch und beträgt 2,1 V bezogen auf die Platinanode. Das Abscheidungspotential von Co beträgt 1,3 V, das von Ag 1,65 und von As 0,9 V. Bei höherer Salzkonzentration treten auf den Polarogrammen Spitzen auf. Für $CuCl_2$ und CdJ_2 konnten in Pyridin keine deutlich ausgeprägten Wellen erhalten werden. Als ein Vorzug der Polarographierung in nichtwäßrigen Lösungen erweist sich die Abwesenheit von Sauerstoffwellen infolge Fehlens von Hydroxylionen. Man muß unter sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß arbeiten. A. Trofimow.

Die Zusammenhänge der Potentialeinstellung bei potentiometrischen Titrationen mit den Polarisationskurven der Depolarisatoren werden von J. Coursier[3] eingehend erörtert und durch Experimente veranschaulicht und belegt. Elektrolysiert man die Lösung eines Redoxsystems zwischen Platinelektroden (5 mm lang und 0,8 mm stark) mit fortschreitend steigender Spannung, so setzt sich der Stromfluß aus den der Konzentration des anodischen und kathodischen Depolarisators entsprechenden Polarisationskurven additiv zusammen und ist z. B. in einer Ferri-Ferro-Ionenlösung dicht beiderseits des Normalredoxpotentials bereits beträchtlich. Bei Eintauchen einer Platinelektrode in eine solche Lösung nimmt diese daher relativ schnell und ohne Abhängigkeit vom Durchrühren der Lösung ein definiertes Potential an. Dies trifft z. B. für das System H_3AsO_4-$HAsO_2$ nicht zu: Selbst bei völlig gleichen Bedingungen (p_H, Ionenstärke und Konzentration) ist die Summe der Polarisationsströme auch bei vom Redoxnormalpotential beträchtlich verschiedenen Potentialen noch fast Null, und die Potentialeinstellung in einer solchen Lösung benötigt längere Zeit und ist auch vom Durchrühren der Lösung abhängig, also schwer reproduzierbar.

[1] Chem. Listy **46**, 79 (1952) [Tschechisch]. Techn. Hochsch. Prag.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 929 (1950) [Russisch]. Akad. d. Wiss. UdSSR, Inst. für allg. u. anorgan. Chemie.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 77 (1952). Ecole Super. Phys., Chim. Paris.

Der Verlauf von Stromspannungskurven in solchen Systemen ist nicht allein durch diese dicht beim Normalpotential feststellbare Stromstärke charakterisiert, sondern auch davon abhängig, ob die Depolarisatoren auch tatsächlich „elektroaktiv" sind, d. h. ob Reduktans oder Oxydans polarisierend wirken und nicht etwa lediglich die Polarisation von Wasser gemessen wird. Wird beispielsweise eine Elektrode in das System $SO_3^{--}/S_2O_6^{--}$ eingetaucht und die elektrolytische Reduktion des Dithionats angestrebt, so wird nur Wasser reduziert, Sulfit oxydiert; die Dithionatkonzentration ist für die Potentialeinstellung ohne Belang. Oder es wird wie z. B. im System MnO_4^-/Mn^{++} eine Polarisationskurve beobachtet, die der Oxydation von Wasser entspricht. Schließlich sind auch Fälle bekannt, in denen beide — Reduktans und Oxydans — nicht elektroaktiv erscheinen, da die entsprechenden Polarisationskurven außerhalb jener des Wassers liegen, d. h. beide schwerer als Wasser oxydiert bzw. reduziert werden. Ist nur einer oder ist sogar keiner der beiden Depolarisatoren elektroaktiv, so liegt naturgemäß auch die Polarisationsstromstärke Null nicht beim Normalpotential, sondern ist entsprechend verschoben.

Da auch gelöster Sauerstoff in diesem Sinne elektroaktiv ist, sind zahlreiche Normalpotentiale solcher Systeme vom Sauerstoffgehalt der Lösungen abhängig. So nimmt z. B. eine in das System Thiosulfat-Tetrathionat (0,1 m und bei $p_H = 5{,}53$) eingetauchte Platinelektrode nur dann ein Normalpotential von etwa Null ein, wenn die Lösung absolut sauerstofffrei ist (z. B. nach Belüften mit Stickstoff, der nach Fieser[1] gereinigt wird), ein Experiment, welches aus diesem Grunde nur schwer reproduzierbar ist, denn Belüften mit Luft oder mit über Vanadinsulfat gereinigtem Stickstoff liefert zwar reproduzierbare aber höhere Werte des Normalpotentials (290 bzw. 180 mV).

Ähnliche Verhältnisse beobachtet man dann, wenn die Konzentration eines Depolarisators unter eine Grenzkonzentration sinkt, d. h. wenn beispielsweise im System Ferri-Ferro-Ion die Ferro-Ionenkonzentration unter 10^{-5} m sinkt und dabei seine Elektroaktivität verliert. Die Potentialeinstellung ist dann nur noch von der Ferri-Ionenkonzentration abhängig. Sinkt auch letztere unter diesen Grenzwert, so nimmt eine eingetauchte Platinelektrode kein definiertes Potential mehr an.

Sämtliche in dieser Weise aus Polarisationskurven ermittelten Normalpotentiale stimmen mit den für gleiche Bedingungen potentiometrisch bestimmten Werten sehr gut überein. Die Messungen und Erörterungen der Zusammenhänge erklären anschaulich die Bedeutung des Sauerstoffs bei potentiometrischen Messungen: Unter Beteiligung von Cr^{++}, V^{++} oder Ti^{+++} darf nur in O_2-freier Atmosphäre potentiometriert werden, bei Messungen an Redoxsystemen aber, in denen nur das Reduktans elektroaktiv ist, spielt der Sauerstoffgehalt in der Regel ebenso keine Rolle wie bei allen elektroaktiven Oxydanzien, sofern dort eine durch Sauerstoff mögliche Verschiebung der Grenzkonzentration zu höheren Werten vernachlässigt werden kann. K. Cruse.

Der Dead-stop-Endpunkt bei elektrometrischen Titrationen ist nicht nach C. W. Foulk und A. T. Bawden[2] als Desorption von an der Kathode adsorbiertem Wasserstoff bzw. von an der Anode adsorbiertem Sauerstoff zu deuten, sondern nach K. G. Stone und H. G. Scholten[3] durch Redoxvorgänge an den Elektroden zu erklären. Zu dieser Ansicht gelangen Stone und Scholten auf Grund von Dead-stop-Titrationen mit Jod-, Cer(IV)-sulfat-, Permanganat-, Eisen(II)-sulfat-, Meta-

[1] Fieser, L. F.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2639 (1924).

[2] J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931); **89**, 283 (1932).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 671 (1952). Michigan State College, East Lansing, Mich. (USA).

vanadat-, Titan(III)-sulfat-, Thiosulfat- und Hydroperoxydlösungen, bei denen gleichzeitig Spannung und Stromstärke in der Nähe des Äquivalenzpunktes gemessen wurden. Dabei ging die zwischen die Platinelektroden gelegte Spannung weit über das bisher übliche Maß hinaus. Durch die Veränderung der Spannung wird nur die Empfindlichkeit nicht aber die Lage des Endpunktes beeinflußt, der übereinstimmend sowohl durch den Potentialsprung, als auch durch den Knick der Stromkurve gegeben ist. Der Kurvenknick, der den Endpunkt weit schärfer anzeigt als der Potentialsprung, ist ganz ähnlich zu deuten wie der bei amperometrischen Titrationen. Zum Unterschiede von diesen ist bei dem Dead-stop-Verfahren nur ein gemeinsamer Redoxraum vorhanden, der es bei reversiblen Redoxsystemen verhindert, daß das Titrat durch die angelegte Spannung verändert wird. Denn was gegebenenfalls durch kathodische Reduktion verloren geht, wird durch anodische Oxydation wieder gewonnen und umgekehrt. Die Anwendung des Dead-stop-Endpunktes ist in weit größerem Maße möglich, als es ursprünglich von Foulk und Bawden vorgesehen war. R. Lang.

Säulenchromatographie. Einen interessanten Versuch zur Analyse eines bei der Säulenchromatographie abtropfenden Eluates aus seiner mit der Zusammensetzung veränderten *Dielektrizitätskonstanten* haben D. E. Laskowski und R. E. Putscher[1] unternommen. — Verwendet man auf die DK der Elutionsmittel abgestimmte Meßzellen als Kondensatoren und schaltet sie derart in einen Schwingkreis, daß die Oszillationen bei Änderung des Dielektrikums der Meßzelle aussetzen, so läßt sich verhältnismäßig leicht darauf eine Nullmethode aufbauen, die als „dielektrischer Indicator" bezeichnet werden kann. — Das Verfahren wird relativ grob mit Hilfe eines handelsüblichen Gerätes (Thermocap-Relais der Fa. Niagara Electron Laboratories, Frequenz 320 KHz) demonstriert, das durch ein besser geeignetes Gerät ersetzt werden müßte. Auch sind die Ergebnisse durch Schaltkapazitäten sehr stark beeinträchtigt. Für die Analyse farbloser Substanzen ist dies Prinzip jedoch zweifellos von Interesse.

Die Bedeutung des Verlaufs der Adsorptionsisothermen in der Chromatographie haben L. Hagdahl, R. J. P. Williams und A. Tiselius[2] eingehend erörtert. Wird beispielsweise eine Elution mit reinem Lösungsmittel beabsichtigt, so ist die Adsorptionsisotherme des gelösten Stoffes am Adsorbens allein für den Elutionsvorgang maßgebend: starke Adsorption bedingt schlechte Eluierbarkeit. Wird ein Stoff B zusätzlich gelöst, der stärker als A adsorbiert wird und daher A verdrängen kann, so wird eine ideale Verdrängungsreaktion ablaufen, d. h. ideale Elution gelingen, wenn beide Substanzen dem Gesetz von Langmuir folgen und ihre Isothermen sich nicht schneiden. In der Mehrzahl der Fälle trifft dies nicht zu, so daß die Trennbarkeit dann auch konzentrationsabhängig wird (nicht-ideale Verdrängung). In derartigen Fällen kann durch Zusatz eines dritten Stoffes C als „Träger", dessen Adsorptionsisotherme zwischen denen von A und B liegen muß, der Trenneffekt wesentlich verbessert werden (z. B. Alkohol als Träger bei Trennung von Aminosäuren).

Die Verhältnisse werden außerdem durch die unterschiedliche Geschwindigkeit der Einstellung der Adsorptionsgleichgewichte modifiziert, so daß auch die Abhängigkeit der Adsorption eines Stoffes A durch Zusätze näher untersucht und diskutiert wird. So gelingt es z. B. durch Sättigung der Säule oder auch allein durch Zusatz von 0,1% Hexanol die Lage und Form der Adsorptionsisothermen von A

[1] Analyt. Chemistry **24**, 965 (1952). Illinois Inst. of Technology, Chicago, Ill.
[2] Ark. Kemi (Stockholm) **4**, 193 (1952) [engl.]. Inst. Biochemie, Uppsala (Schweden).

und B so zu ändern, daß neue Trennungen gelingen: z. B. von *Phenylalanin und Tyrosin* mit Isopentanol als Verdränger an *Kohle*. Die Abhängigkeit der Isothermen vom Zusatz läßt schließlich auch erkennen, daß Elution mit laufend variierender Konzentration des Verdrängers zu besonders guten Trenneffekten führen muß (besonders bei Zuckern, Fettsäuren, Aminosäuren und Peptiden an Kohle geeignet).

Zu allen Überlegungen sind Beleganalysen an Kohle ausgeführt, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann.

Die chromatographische Isolierung von Uran aus arsen- und molybdänhaltigen Erzen gelingt nach W. Ryan und A. F. Williams[1] zuverlässig bei Verwendung einer *zusammengesetzten Säule*: Da Molybdän und Arsen von *Cellulose* nur unzulänglich adsorbiert werden, wird eine *Aluminiumoxyd-Säule* auf die Cellulose aufgesetzt und mittels einer derartigen „Verbund-Säule" bei Eluieren des Urans mit Äther, dem 5 Vol% konzentrierter Salpetersäure (D 1,42) zugesetzt sind, die Wirkung beider Adsorbentien in einem Gang ausgenutzt: Uran wird relativ leicht eluiert, Mo und As werden im Aluminiumoxyd, Fe, Al und V von der Cellulose zurückgehalten, so daß eine anschließende volumetrische Uranbestimmung nicht mehr gestört ist.

Die Belegmessungen wurden an einer Säule ausgeführt, die in einem 1,8 cm weiten, innen mit Silicon behandelten[2] 25 cm langen Rohr aus 5—6 g Cellulose und 1,5 g darüber geschichtetem Aluminiumoxyd (beide nacheinander mit Äther-Salpetersäure eingerührt) hergestellt war.

Zur Analyse wird die Pechblendeprobe — entsprechend etwa 100—150 mg U_3O_8 — mit Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure abgeraucht, mit Salpetersäure zur Trockne gedampft, in 4 ml 25%iger Salpetersäure unter Erwärmen aufgenommen und abgekühlt mittels trockener Cellulose auf die Säule aufgetragen. Sind As und Mo zugegen, wird mit 200—250 ml, bei Abwesenheit von As mit 150 ml Äther-Salpetersäuregemisch eluiert. Die Säule muß gegen Sonnenlicht geschützt sein.

Eine derartige Verbundsäule läßt sich nach A. F. Williams[3] auch mit Vorteil zur *Bestimmung von Thorium und Uran in Erzen* und *Mineralien* verwenden, deren chemische Analyse sehr viel schwieriger ist. Bei Verwendung reiner Cellulosesäulen stören vor allem Zr und Sc. Eine Eluierung von Zr kann jedoch verhindert werden, wenn es mit Dinatriumphosphat (1,4 g reichen für 0,5 g Zr) komplex gebunden wird, ein Zusatz von Eisen(III)-nitrat (4fache Menge) zur Bindung des überschüssigen Phosphats erfolgt und eine Verbundsäule benutzt wird. Auch andere seltene Erden stören dann nicht, wenn Cer mit Wasserstoffperoxyd in Ce^{+++} überführt ist: Dann wird nämlich Thorium auch aus Aluminiumoxyd mit Äther-Salpetersäure eluierbar und das die Eluierung des Thoriums aus Cellulose störende Phosphat ist bei der angeschlossenen Cellulosesäule ebenfalls wirkungslos. Wird also eine mit Ätzkali aufgeschlossene Mineralprobe (am besten 0,0038—0,196 g ThO_2 entsprechend) mit Ammoniak gefällt, und werden die Hydroxyde in Nitrate übergeführt, werden Wasserstoffperoxyd, Ferrinitrat und zuletzt Dinatriumphosphat zugesetzt und diese Probe, mit ausreichend Aluminiumoxyd zu trockenem Pulver verrührt, auf eine Säule von 2,7 cm Durchmesser aufgegeben, die eine 5 cm hohe Celluloseschicht und darüber 6 cm Aluminiumoxydschicht enthält, so werden mit 500 ml 12,5 Vol% konzentrierter Salpetersäure (D 1,42) enthaltendem Äther Thorium und Uran allein

[1] Analyst (London) **77**, 293 (1952). Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex (England).

[2] Burstall, F. H., und R. A. Wells: Analyst (London) **76**, 396 (1951); vgl. diese Z. **137**, 34 (1952).

[3] Analyst (London) **77**, 297 (1952). Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex.

und quantitativ eluiert. Sollen beide Elemente einzeln bestimmt werden, so wird zunächst mit 400 ml Äther eluiert, dem 1 Vol% konzentrierte Salpetersäure zugesetzt ist, und wobei nur Uran in das Eluat gelangt. Selbst von 40 mg ThO_2 werden nach diesem Verfahren nur weniger als 10 μg eluiert. Anschließend wird dann Thorium mit 12,5%igem Salpetersäure-Äthergemisch eluiert und das Uran nach bekannten Verfahren colorimetriert bzw. titriert. Thorium wird am besten über das Oxalat als ThO_2 bestimmt.

Für gewisse sehr komplexe Erze erwies sich das vorstehende Verfahren als nicht brauchbar. Es kann dadurch verbessert werden, daß man zunächst mit 12,5% HNO_3 enthaltendem Äther extrahiert und das durch Abdampfen von Äther befreite Eluat nochmals mit 0,25 g Ferrinitrat, 0,05 g Dinatriumphosphat und so viel Ammoniak versetzt, daß Fe, U und Th als Hydroxyde ausfallen. Werden diese abfiltriert, in 50 ml heißer verdünnter Salpetersäure (1 + 3) gelöst und die Lösung fast zur Trockne eingedampft, wieder mit 5 ml Salpetersäure aufgenommen, und wird mit 1 ml Wasserstoffperoxyd 10 min leicht erwärmt, so erhält man aus dieser Lösung nach Durchlaufen einer Verbundsäule bei Eluieren mit 250 ml 1%igem und 350 ml 12,5%igem Salpetersäure-Äthergemisch mit Sicherheit reine Uran- und Thorium-Eluate. Die Isolierung des Thoriums ist sogar so hervorragend, daß auch Spuren in hoher Reinheit abgetrennt werden können, und seine quantitative Bestimmung dann spektralanalytisch mit Lanthan als Hilfselement auf 0,001% möglich ist.

Hierzu wird das Eluat auf wenige ml eingeengt, mit 2 ml Lanthanlösung als Standard (1 g La_2O_3 „spektralrein" mit etwas Salpetersäure auf 100 ml) versetzt und zur Trockene eingedampft. Mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure, anschließend mit 20 ml Wasser, wird aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert und dann mit 0,75 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, nach Zusatz von 0,5 g Oxalsäure weitere 2 min gekocht und 8 Std sich selbst überlassen. Dann werden die Oxalate abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure (0,1% konzentrierter Salzsäure), die 2% Oxalsäure enthält, gewaschen und geglüht.

Die spektrographische Bestimmung des Thoriums erfolgt bei einem Gehalt von 0,1—10% ThO_2 in La_2O_3 nach G. W. J. Kingsbury und R. B. F. Temple[1] in Analogie zur Analyse von Hafnium-Zirkon-Mischungen[2]: 20 bzw. 100 mg Gemisch werden mit einer Bakelitlösung in absol. Alkohol auf Graphitelektroden aufgeklebt und in üblicher Weise spektrographiert. Die Photoplatte wird unter konstanten Bedingungen entwickelt und die Analyse durch Vergleich der Schwärzung der beiden Linien Th 2837,3 Å und La II 2821,04 Å vorgenommen, deren Intensitätsverhältnis zuvor an Hand von Eichmischungen bei wechselndem ThO_2-Gehalt gemessen und als linear proportional festgestellt wurde: $\log I_{Th}/I_{La} = k\, c_{ThO_2}$.

Bei einem Gehalt von 0,001—0,2% ThO_2 im Mineral und bei Verwendung von 1 g Ausgangsprobe beträgt der Fehler $\pm$ 3%. In 2 g Mineral oder Erz konnten 0,0005% ThO_2 noch analysiert werden. Der Gesamtfehler der chromatographischen und spektrographischen Bestimmung liegt bei $\pm$ 10%.

Eine chromatographische Mineralölanalyse, mittels der aus Fraktionen von venezolanischem und Borneo-Öl die aliphatischen, die einkernig-aromatischen und schließlich auch zweikernige aromatische Bestandteile abgetrennt werden, beschreiben C. Boelhouwer, A. J. van Riemsdijk, J. van Steenis und H. I. Waterman[3].

Es wird an 300 cm langen Säulen von 1,6 cm Durchmesser aus *Silicagel* chromatographiert, indem 20—25 g einer Lösung der Ölprobe im gleichen Volumen n-Pentan

[1] Analyst (London) **77**, 307 (1952). Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex.
[2] Kingsbury, G. W. J., und R. B. Temple: J. appl. Chem. **1**, 406 (1951).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 476 (1952). Univ. Delft (Holland).

unter etwa 100 mm Hg-Überdruck eingebracht und zunächst mit 250 ml Pentan eluiert werden. In 5—6 Std beginnt das Eluat abzutropfen, welches nur aliphatische Bestandteile enthält. Mit 250 ml neutralem Tetrachlorkohlenstoff werden anschließend die benzolischen und schließlich mit der gleichen Menge Äther auch die naphthenischen Bestandteile eluiert. Das Eluat wird durch einen automatisch die Vorlage wechselnden Kollektor (das Gewicht des Eluates vermittelt Auslösen eines Sperrhakens und damit den Wechsel der Vorlage) fraktioniert gesammelt. Das Lösungsmittel wird verdampft, zuletzt im Vakuum, und die eluierte Ölmenge gewogen. — Ein Vergleich der Ergebnisse mit der n, d, M-Methode[1] ergibt, daß die aliphatischen Anteile so gut wie völlig rein abgetrennt werden. Die Trennung von benzolischen und mehrkernigen Aromaten ist weniger vollkommen. Der Fehler bewegt sich zwischen 5 und 10%.

Verschiedene Terpene lassen sich chromatographisch trennen, wie K. C. Varma, J. B. Burt und A. E. Schwarting[2] gezeigt haben. Besonders an *Norit -A*-Kohle werden z. B. Limonen und Carvacrol aus 1%iger Lösung in absolutem Alkohol stärker adsorbiert als andere Terpene, so daß sich auf diese Weise in üblicher Säulenchromatographie *Pinen von Limonen*, *Cymen von Pinen*, *Menthol von Pulegon* und *Thymol von Carvacrol*, nicht aber Linalool von Geraniol und nur sehr schlecht *Menthol* von *Menthon* trennen lassen. Werden Thymol und Carvacrol (5 bzw. 2%) in Chloroform gelöst, auf eine *Silicagel-Säule* gegeben und mit Chloroform eluiert, so wird in den ersten Anteilen nur Thymol eluiert. Die Ergebnisse sind die gleichen, wenn eine 2%ige Lösung von Menthol in Chloroform als Eluiermittel verwendet wird.

Bei sämtlichen Versuchen wurde die Trennung durch Messen der Brechungsindizes der eluierten Fraktionen (für je 0,5 und 1 ml) verfolgt.

M. Wilhelmina Dowler und D. H. Laughland[3] haben die spektrophotometrische *Vitamin A-Bestimmung in Fischölen* mit geringem Vitamingehalt vorteilhaft durch eine chromatographische Trennung des Vitamins von Verunreinigungen, die bei der Absorption stören, erleichtern können.

Gibt man 1 ml einer Lösung des Öls in Skellysolve B (der Skelly Oil Co., Kansas City) entsprechend einem Vitamingehalt von etwa 50 I. E. auf eine Säule (6 × 50 mm) aus *Knochenmehl*, das zuvor mit Skellysolve extrahiert, mit Aceton gründlich gewaschen, bei 110° C völlig acetonfrei getrocknet und zwischen einem 120- und 200-Maschensieb gesichtet ist, und eluiert mit einer Geschwindigkeit von 50 Tropfen je min mit fünf 2 ml Portionen Skellysolve B, so wird Vitaminacetat vollständig eluiert. Setzt man anschließend die Elutierung mit 10 ml Skellysolve, 20% Aceton enthaltend, fort, so wird auch Vitaminalkohol eluiert. Das Eluat wird unter Stickstoff zur Trockne gedampft, mit der geeigneten Menge Skellysolve wieder aufgenommen und bei 325 mμ absorptionsspektrometrisch auf den Vitamingehalt untersucht. — Vergleicht man diese Ergebnisse mit der Extinktion des in üblicher Weise extrahierten, nicht verseifbaren Anteils des gleichen Öles, so stellt man fest, daß die erst gemessene zwar etwas niedriger ist, in Abhängigkeit von der Wellenlänge aber weitgehend analog verläuft, und hier somit durch die Chromatographie störende Anteile besser beseitigt sind. Wird auch die Morton-Stubbs-Korrektur

[1] van Nes, K., und H. A. van Westen: Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsevier Publish. Co. 1951.

[2] J. Amer. pharmac. assoc., sci. Edit. 41, 318 (1952). Univ. Nebraska, Lincoln, (USA).

[3] Analyt. Chemistry 24, 1047 (1952). Sci. Service Dep. Agricult., Ottawa, Ontario (Canada).

berücksichtigt, so kann nach diesem Verfahren nicht allein eine Erhöhung der Genauigkeit der Vitaminbestimmung, sondern auch eine wertvolle Verkürzung der Analysendauer verzeichnet werden.

F. A. Vandenheuvel und E. R. Hayes[1] haben die verteilungschromatographische *Trennung von Monocarbonsäuren (Fettsäuren)*, die bisher für die Säuren mit C_2 bis C_8 bekannt war[2], bis zur Säure mit C_{12} einschließlich erweitert und gleichzeitig die Trennung der aliphatischen Bicarbonsäuren mit C_1 bis C_{10} nach dem gleichen Verfahren beschrieben.

L. L. Ramsay und W. J. Patterson[3] haben früher ein Trennungsverfahren für die Säuren C_7 bis C_{12} von kürzerkettigen darauf aufgebaut, daß Säuren mit weniger als 7 C-Atomen äußerst schwer eluierbar waren. Diese Beobachtung wird nun dahingehend ausgewertet, daß die Chromatographie an zwei Säulen, zuerst an einer kurzen Säule I (für C_2 bis C_7) und dann unter sonst gleichen Bedingungen an einer längeren Säule II (für C_7 bis C_{12}) vorgenommen wird. Die mühevolle Abnahme getrennter kleiner Fraktionen und deren Einzeltitration wird durch einen einzigen Auffangbehälter ersetzt, dem konstante kleine Mengen Natronlauge (0,01 n in 50%igem Äthanol mit 0,3 g Phenolphthalein im Liter) zugegeben werden. Wird nun jeweils die Zeit gemessen, die bis zur Neutralisation des langsam zutropfenden Eluats vergeht, und geschieht dies unter Stickstoff, so ist die Zeit jeweils Maßstab für die Konzentration im Eluat. Die Identifizierung der einzelnen Säuren erfolgt nach bekannten Methoden.

Zur Herstellung der Säule I werden 13 g Kieselsäure (Mallinckrodt No. 2844) mit 8 ml absol. Methanol, das 7,5 ml 1 n wäßrige Natronlauge im Liter enthält, in verschlossener Flasche unter zeitweisem Kühlen innig vermischt (für Säule II: 36 g bzw. 21,5 ml), wobei die Kieselsäure pulverig bleibt und schließlich nicht mehr an den Wandungen haftet. (Kriterium für die Wahl des richtigen Mischungsverhältnisses.) Die Säulen können trocken oder durch Einschlämmen hergestellt werden, wobei im letzten Fall bessere Homogenität erzielbar ist. Zum Anschlämmen werden 50 ml Isooctan verwendet. Man läßt unter 30—35 mm Hg Überdruck absitzen und überdeckt mit einem genau passenden Rundfilter (2,5 cm Säulendurchmesser). Nach Abtropfen der letzten Isooctanmenge unter gewöhnlichem Druck wird die Probelösung (höchstens 0,75 ml) zentral aufgegeben. Nach zweimaliger Zugabe von 1 ml Isooctan wird oben mit der Stickstoffüberdruckleitung verschlossen, deren Überdruck so bemessen wird, daß 1—2,5 ml je min durch die Säule fließen.

In Säule II werden nach dieser Methode mit etwa 250 ml die Säuren C_{12} bis C_7 nacheinander eluiert, in Säule I bereits mit 80 ml. Dort ist ihre Trennung aber unvollkommen, es gelingt aber die vollständige Trennung von C_7 bis C_4. Buttersäure ist nach Durchlaufen von 270—300 ml Isooctan vollständig eluiert. Zur Elution der Propionsäure werden dann 10 Vol% Äther zum Isooctan zugesetzt (100 ml sind etwa notwendig). Mit reinem Äther kann schließlich auch Essigsäure eluiert werden.

Langkettige Säuren (ab C_9) können zuweilen unerwünschte Emulsionen hervorrufen, die durch Zugabe von 2—3 Tropfen gesättigter neutraler Kochsalzlösung verhindert werden.

In völlig analoger Weise gelingt die Trennung zweibasischer Säuren, und zwar von C_3 bis C_4 an Säule I, von C_5 bis C_{10} an Säule II. Die Säulen werden hierzu am

[1] Analyt. Chemistry **24**, 960 (1952). Fisheries Res. Board of Canada, Halifax, N. S. (Canada).

[2] Fairbairn, D., und R. P. Harpur: Canad. J. Chem. **8**, 633 (1951); Nature (London) **166**, 789 (1950); vgl. diese Z. **137**, 33 (1952).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **28**, 744 (1945); **31**, 139 (1948).

besten auf trockenem Wege hergestellt, indem Kieselsäure und Wasser (3:1) bis zur feinpulverigen Verteilung gemischt und sorgfältig zur Säule aufgeschüttet und gestopft werden. Bei Säule II werden dem Wasser (10 ml) 3 Tropfen 1 n Natronlauge zugesetzt, bei Saule I wird reines Wasser (3,3 ml) verwendet. Die Säuren werden in Aceton gelöst und mit so viel Kieselsäure vermischt, bis kein Haften an den Wandungen der Schüttelflasche feststellbar ist. Das Aceton wird dann aus der geöffneten Flasche bei 40 - 45 C verdunstet. Dann läßt man bis zur Gewichtskonstanz an Luft abkühlen. 0,75—1,5 g der Mischung, die etwa 1—5 mg jeder Säure je Gramm enthalten soll, werden abgewogen, auf das obere Filter der Säule aufgebracht, mit einem weiteren Filter bedeckt und angedrückt. Entwickelt und eluiert wird mit 5 Vol%iger Butanol-Chloroform-Mischung (Sebacin-, Azelain-, Suberin-, Pimelin- und Glutarsäure). Adipin- und Bernsteinsäure werden in Säule I mit 10%igem Gemisch eluiert. Auch diese Säuren werden mit einem Fehler von etwa 5% wiedergefunden (eine Ausnahme ist Sebacinsäure, die meist verunreinigt ist). K. Cruse.

Die Möglichkeiten der chromatographischen Trennung von 2, 4-Dinitrophenolhydrazonen einiger substituierter Benzaldehyde wurden von A. A. Rosen, K. V. Y. Sundstrom und W. F. Vogel[1] systematisch untersucht. Als Adsorbent diente eine Mischung aus 1,5 Teilen aktiver Kieselsaure (Merck) und 1 Teil Johns-Manville Celite Nr. 545. Für Mengen von 20—75 μg Proben wurden 16 cm hohe Säulen von 5 mm $\varnothing$ benutzt, für 15mal größere Mengen Säulen von 18 × 125 mm. 0,02—3 ml der gesättigten Benzollosungen der 2, 4-Dinitrophenylhydrazone wurden auf die Saule aufgebracht worauf man Benzol bis zur Trennung der Zonen oder Eluierung der Bestandteile unter schwachem Saugen durchfließen ließ. In einigen Fällen wurde die Säule zwischen den Zonen auseinandergeschnitten. Die Eluierung erfolgte dann mit Chloroform, welches 5% Äthanol enthielt. Im ganzen wurden die Dinitrophenylhydrazone von 14 Aldehyden in allen 91 binären Kombinationen untersucht. Davon gaben 2 Paare keine Trennung, 12 wurden unvollständig und 77 befriedigend getrennt. Eine Trennung von 3fachen Mischungen konnte nicht erreicht werden. W. Grütz.

Die Wirkung von Celiten auf Carotin und Lutein haben H. G. Wiseman, S. S. Stone, H. L. Savage und L. A. Moore[2] untersucht. Jene Filterhilfen auf Cellulosebasis (geprüft wurde Hyflo Super-Cel), die bei der Chromatographie unter feinpulverige Adsorptionsmittel gemischt werden, um deren hohe Filtrierdauern abzukürzen, üben auf Carotin und Lutein chemische Wirkungen aus, die bisher nicht beachtet worden sind, und zwar Oxydation und Isomerisation. Läßt man Carotin oder Lutein, gelost in Skellysolve (Petroläther), mit Hyflo Super-Cel stehen, so vermindert sich der Gehalt an reiner Substanz mit zunehmender Zeit und Temperatur sowie mit abnehmender Feuchtigkeit der Luft, in der die Filterhilfe vorher aufbewahrt worden war, zum Teil sehr erheblich. War aber die Filterhilfe vor der Benutzung Ammoniakdämpfen ausgesetzt gewesen oder enthielt das Lösungsmittel Aceton (0,5 9%), so konnte dadurch die Veränderung des Carotins praktisch vollständig unterdrückt werden, wogegen Lutein auch dann noch sehr empfindlich war. F. Neumann.

Titrationen in wasserfreier Essigsäure. *Über Anwendungen der Säure-Basen-Titrationen auf pharmazeutische Zubereitungen* berichten C. G. van Arkel und J. Kroonenberg[3]. Als Maßflüssigkeit dient 0,1 n Perchlorsäurelösung in wasserfreier Essigsäure,

[1] Analyt. Chemistry **24**, 412 (1952). Joseph E. Seagram & Sons, Inc., Louisville, Ky. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 681 (1952). U. S. Dep. Agriculture, Washington, D. C.

[3] Pharmac. Weekbl. **87**, 137 (1952) [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

die Endpunktbestimmung erfolgt visuell mit 0,5%iger Lösung von Kristallviolett in Eisessig als Indicator oder potentiometrisch mit Glaselektrode als Anode und Ag-AgCl-Elektrode als Kathode ohne Salzbrücke. Der Titer der Perchlorsäurelösung wird auf 0,1 n Natriumacetat in Eisessig eingestellt. Von den zu untersuchenden Verbindungen werden ungefähr 0,5 Milliäquiv. in 15 ml wasserfreier Essigsäure gelöst. Der Farbumschlag des Kristallviolett-Indicators (Blau—Blaugrün) ist häufig schärfer zu erfassen, wenn man einen Überschuß an Perchlorsäurelösung anwendet und mit 0,1 n Natriumacetatlösung zurücktitriert. Der Farbton, auf den man titriert, muß mit dem Maximum der Potentialänderung bei der potentiometrischen Titration übereinstimmen. Der Farbton ist bei den verschiedenen Verbindungen verschieden. Bei neuen Verbindungen überzeugt man sich durch potentiometrischen Vergleich, auf welchen Farbton zu titrieren ist. Nachteil der Titrationen in Eisessig ist der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient der Lösungen; er zwingt dazu, bei konstanter Temperatur zu arbeiten oder eine entsprechende Korrektur anzubringen. — Die Verfasser wandten das Titrationsverfahren in Eisessig auf folgende Stoffe an: *A. Alkaloide mit* $pK_{H_2O} < 7$ (*Atropin, Codein, Morphin, Strychnin*). Diese lassen sich auch in wäßriger Lösung titrieren. — *Alkaloide mit* $pK_{H_2O} > 7$ (*Papaverin, Narcein, Colchicin, Chinin, Chinidin*). Die beiden letzten werden zweibasisch titriert. — *Pyrazolonderivate* (*Antipyrin, Pyramidon*). — *Xanthinderivate.* Theobrominperchlorat ist in Essigsäure unlöslich; man filtriert den Niederschlag ab und titriert im Filtrat zurück. — *B. Salze schwacher Basen mit organischen Säuren.* Bei der Titration von *Salicylas Antipyrini* und *Bitartras Dihydrocodeinoni* stört die organische Säure nicht. *Citras Coffeini* gibt keinen Farbumschlag und keinen Potentialsprung. — *C. Salze von Alkaloiden und verwandten Verbindungen mit anorganischen Säuren.* Es können titriert werden die *Nitrate von Alypin und Strychnin*, das *Codeinphosphat*, die *Sulfate von Benzedrin, Atropin und Chinin* (von dem letzten sowohl das normale Sulfat als auch das Hydrogensulfat). Die *Hydrochloride* verschiedener Alkaloide (Ephedrin, Dihydrocodein, Procain, Aneurin) geben visuell und potentiometrisch viel zu niedrige Werte. — *D. Alkali- und Erdalkalisalze organischer Säuren* (*Natriumsalze von Salicyl-, Essig-, Benzoesäure, Ca-gluconat*). Es wurden die basischen Bestandteile scharf erfaßt. — *E.* Bei den *Sulfonamiden* ergaben sich im Gegensatz zu den Angaben von O. Tomiček[1] keine günstigen Resultate. Die Titrationsendpunkte sind visuell, z. T. auch potentiometrisch unscharf. Untersucht wurden *Sulfathiazol, Sulfapyridin, Sulfadiazin, Sulfamethyldiazin, Sulfamethazin, Sulfaguanidin, Sulfasucridin, Albucid.* — *Sulfanilamid* kann potentiometrisch, aber nicht visuell titriert werden.

W. Gottwald.

Alkaloidbasen lassen sich nach P. Ekeblad[2] auch in Form ihrer Halogenwasserstoffsalze in Eisessiglösung mit Perchlorsäure direkt titrieren, wenn man nach C. W. Pifer und E. G. Wollish[3] vorher die Halogenide durch Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat in die Alkaloidacetate und undissoziiertes Quecksilberhalogenid verwandelt. Das Verfahren von Pifer und Wollish wurde etwas modifiziert. An Stelle der Perchlorsäurelösung in Dioxan wird eine solche in Eisessig empfohlen; als Indicator dient für die Makromethode der vor kurzem vorgeschlagene Farbstoff BZL-Blau[4]. Man löst oder suspendiert die etwa 10 ml 0,1 n Perchlorsäure äquivalente Einwaage in 2—5 ml Eisessig, fügt 10 ml einer ungefähr 0,2 n Quecksilber(II)-acetatlösung in Eisessig hinzu, wobei in Eisessig schwerlösliche Alkaloid-

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **13**, 116 (1948).
[2] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 636 (1952). Apothekenkontrollabor. Stockholm.
[3] Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).
[4] P. Ekeblad: Svensk farmac. Tidskr. **56**, 191 (1952).

halogenide durch die von selbst eintretende Umsetzung in Lösung gehen (andernfalls schwach erwärmen), versetzt mit 2 Tropfen 0,5%iger Eisessiglösung von BZL-Blau (Ciba 22062 S, Basel) und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig von Blau nach Rot. Manchmal, besonders wenn neue Fällungen auftreten, ist der Umschlag nicht scharf. Man titriert dann auf einen rötlich-violetten Farbton. Besitzt man sehr wenig Analysensubstanz (z. B. Aureomycin- oder Terramycinhydrochlorid), so kann man auch mit 0,01 n Perchlorsäure titrieren, muß dann aber, um den Blindwert zu vermindern, die Quecksilberacetatlösung zuvor mit essigsaurer Triäthylaminlösung „neutralisieren" und benutzt als Indicator eine 0,05%ige Lösung von Kristallviolett in Eisessig (Umschlag nach reinem Blau). — Alle Eisessiglösungen, vor allem die mit 70%iger wäßriger Perchlorsäure hergestellten Maßlösungen, müssen durch Zusatz genau berechneter Mengen von Essigsäureanhydrid (kein Überschuß!) auf weniger als 0,05% H_2O entwässert werden (H_2O-Bestimmung mit Karl-Fischer-Reagens). — Die Perchlorsäure-Maßlösung stellt man mit saurem Kaliumphthalat als Urtiter gegen Kristallviolett als Indicator (0,5 bzw. 0,05% in Eisessig) ein. — Die Ergebnisse sind sehr genau. F. Neumann.

Über die Titration von organischen Stickstoff-Verbindungen mit Perchlorsäure in Eisessiglösung[1] stellten R. T. Moore, Ph. McCutchan und D. A. Young[2] Versuche an. 0,7—1,0 g der zu prüfenden Substanz wurden in 100 ml Eisessig, wenn nötig unter Zusatz von 5-10 ml Toluol, gelöst und dann potentiometrisch unter Verwendung von Glaselektrode, Kalomelelektrode und p_H-Meter mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in Eisessig bis zum Wendepunkt der Titrationskurve titriert. Die Perchlorsäurelösung war wie üblich gegen Kaliumbiphthalat eingestellt. — Die Versuche zeigen, daß sich Stickstoffverbindungen, deren Dissoziationskonstanten K_1 in wäßriger Lösung größer als etwa 1.10^{-11} sind, genau titrieren lassen, während Verbindungen mit kleineren Konstanten nicht titrierbar sind. Als genau titrierbar erwiesen sich u. a. *Pyridin und seine Mono-, Di- und Trimethylverbindungen, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Piperidin, Morpholin, Anilin, Benzylamin u. a. aromatische und aliphatische primäre Amine.* Nicht titrierbar sind dagegen *Pyrrol und seine Methylderivate, Indol, Carbazol, Benzoxazol, Benzotriazol, Diphenylamin, Harnstoff, Acetamid, Allylcyanid, Isatin, Methylrot.* Ebensowenig lassen sich sauerstoff- oder schwefelhaltige Verbindungen (Kresol, Caprylsäure, Isopropylthiophen, Thiacyclopentan usw.) titrieren. Das Verfahren kann zur *Unterscheidung von Pyridinen von Pyrrolen in Schieferölen und Petroleumdestillaten* angewendet werden. H. Zellner.

Percuprimetrische Titrationen. Nach G. Beck[3] kann *Glucose im Blut und im Urin* durch Titration mit Kaliumkupfer(III)-perjodatlösung in alkalischer Lösung bestimmt werden. 1 Mol Zucker verbraucht 8 Oxydationsäquivalente. Die störenden Stoffe werden vor der Bestimmung durch Kochen mit Zinksulfat-Natronlauge ganz oder zum größten Teil entfernt. *Maßflüssigkeit.* Man löst 2 Teile KJO_4 und 1 Teil $CuSO_4 . 5\ H_2O$ in Wasser, versetzt mit 10 Teilen KOH (nicht mit NaOH, da sonst schwer lösliches Salz ausfällt) und kocht mit ½ Teil $K_2S_2O_8$ auf. Statt KJO_4 kann man auch das billigere KJO_3 nehmen, muß dann aber entsprechend mehr $K_2S_2O_8$ zur Oxydation verwenden. Der Titer der Lösung wird auf Glucose eingestellt, derart, daß 1 ml etwa 0,5 mg Glucose entspricht. *Bestimmung im Blut.* Man enteiweißt 0,1 ml

[1] Vgl. G. Wittmann: Angew. Chem. **60**, 33 (1948); vgl. auch diese Z. **137**, 213 (1952/53); **138**, 58 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1639 (1951). U.S. Bureau of Mines, Laramie, Wyo., und Union Oil Co. of California, Wilmington, Calif.

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **35**, 169 (1950). Univ. Bern.

Blut nach dem Verfahren von HAGEDORN-JENSEN durch 3 min langes Kochen mit 5 ml 0,45%iger Zinksulfatlösung und 1 ml 0,1 n Natronlauge und gibt zum Filtrat (samt Waschwässern) 3—4 Plätzchen KOH. Man titriert dann mit der $K_7[Cu(JO_6)_2]$-Lösung bei Raumtemperatur, bis die zunächst tiefblau gewordene Lösung eine schwach grünliche Tönung annimmt, die $^1/_2$ min bestehen bleibt. Gegen Ende muß man langsam titrieren. Der sehr scharfe Farbumschlag ist auf 0,005 ml der Maßflüssigkeit genau zu beobachten, entsprechend einer Nachweisempfindlichkeit von etwa 3 μg Glucose. — *Zur Bestimmung im Urin* entfärbt man diesen wie üblich, verdünnt bei einem Gehalt bis 1% Zucker im Verhältnis 1:10, bei 5 und mehr % Zucker im Verhältnis 1:50 nimmt 0,2—0,3 ml der verdünnten Probe, fügt 30 ml Wasser und 3 Plätzchen KOH zu und titriert bis zur 1 min bleibenden grünlichen Tönung. — Die Resultate stimmen mit den nach HAGEDORN-JENSEN (für Blut), bzw. nach COLE (für Urin) erhaltenen Werten befriedigend überein.

A. KURTENACKER.

Die percuprimetrische Titration von normalen und pathologischen Serumeiweißen untersuchte G. BECK[1] im Anschluß an seine früheren Versuche[2] über den oxydativen Abbau der Proteine durch Kaliumkupfer(III)-perjodat. In der vorliegenden Mitteilung wird bei der percuprimetrischen Titration ein Biuretpunkt und ein Trübungspunkt unterschieden. Der Biuretpunkt zeichnet sich durch die Entwicklung einer maximalen blauen Farbe nach Zusatz des Reagenses zu einer verdünnten Eiweißlösung aus. Der Trübungspunkt erfordert im allgemeinen mehr Reagens. Es wurde aber auch ein Fall beobachtet, in welchem er vor dem Biuretpunkt auftrat. Wird das Eiweiß des Blutserums durch Natriumsulfatlösung in einen Albumin- und einen Globulinanteil getrennt und werden die isolierten Niederschläge in Natronlauge oder Kalilauge gelöst, so können der Biuretpunkt und der Trübungspunkt für die beiden Anteile getrennt bestimmt werden. Der Biuretpunkt liegt für Globulin bei 0,8—1,2 ml, für Albumin bei 6—7 ml. Bei Verfolgung der Zeitreaktion bis zum Eintreten der verschiedenen Phänomene glaubt der Verf. typische Kurven gefunden zu haben. Auch Casein, Gelatine und Gliadin lassen sich titrieren, und mit einer gewissen Streuung ist der Quotient aus dem Albumin- bzw. Globulingehalt und der Biuretzahl charakteristisch. K. HINSBERG.

Fluorescenzindicatoren. Einen kurzen Überblick über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand des Gebrauches von Fluorescenzindicatoren geben O. TOMÍČEK und V. SUK[3] und schließen hieran die Untersuchung neuer Fluorescenzindicatoren, die sie mit Hilfe der mit einer Photozelle ausgerüsteten Analysen-Quecksilberlampe der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau ausführen. Es werden vorläufige Angaben über brauchbare Fluorescenzindicatoren für die Sättigungsanalyse in Wasser und in wasserfreiem Eisessig gemacht und auf Fluorescenzindicatoren für die Cerimetrie und die Fällungsmaßanalyse kurz hingewiesen. Der vorläufigen Mitteilung sollen ausführliche Arbeiten folgen (104 Literaturzitate). R. LANG.

Registrierung analytischer Urkunden. A. H. HALE und J. W. STILLMAN[4] bemühen sich um die Entwicklung eines Verfahrens, nach dem die in großen Laboratorien anfallenden Ergebnisse der verschiedenartigsten Analysen mit geringstem Arbeitsaufwand so registriert werden, daß sie jederzeit schnellstens zur Verfügung

[1] Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 22 (1952). Univ. Bern.

[2] G. BECK: Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 1 (1951); vgl. diese Z. **136**, 54 (1952).

[3] Chem. Listy **46**, 139 (1952) [Tschechisch]. Inst. anal. Chem., Univ. Prag.

[4] Analyt. Chemistry **24**, 143 (1952). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del.

stehen. Als zweckmäßig haben sich vorgedruckte Lochkarten erwiesen, auf die die vom Laboratorium eingehenden Analysenwerte übertragen werden, die ebenfalls auf vorgedruckten, die Probe begleitenden Durchschreibkarten vom Analytiker eingetragen wurden. Durch zweckmäßige Lochung ist ein recht einfaches, sehr anpassungsfähiges und leistungsfähiges System erhalten, dessen Einzelheiten im Original eingesehen werden müssen, in dem sich auch Abbildungen der benötigten Karten finden.

R. T. Hall und W. A. Kirklin[1] führen den Aufbau der analytischen Abteilung der Hercules Powder Comp. als Beispiel an. Die dort auftretenden verschiedensten Aufgaben sowie die an die einzelnen Fachkräfte zu stellenden Anforderungen werden erörtert und Vorschläge für die Ausbildung des erforderlichen Personals gemacht. W. Geilmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Die jodometrische Bestimmung von Ozon in Sauerstoff, beruhend auf der Einwirkung des Gases auf ungepufferte, neutrale, 2%ige Kaliumjodidlösung und Titration des Jod nach Ansauern, gibt bei Gehalten bis zu 25 Mol% Ozon gut übereinstimmende Resultate, welche um relativ 2% höher sind als die Ergebnisse der physikalischen Bestimmung mit Hilfe von Druckmessung, wie Untersuchungen von C. M. Birdsall, A. C. Jenkins und E. Spadinger[2] gezeigt haben[3]. Zieht man 2% als Korrektur ab, so beträgt die Standardabweichung des relativen Fehlers 1,4%. Der Gebrauch von Borsäure als Puffer ist schädlich, da er leicht zu fehlerhaften, viel zu hohen Ergebnissen führen kann. R. Lang.

Kupfer. *Die Mikrobestimmung des Kupfers* gründen H. Gotô und E. Sudô[4] auf die zuerst von Fr. L. Hahn und G. Leimbach[5] für analytische Zwecke benutzte *Katalyse der Eisen(III)-Thiosulfatreaktion* durch Kupfer-Ionen. Man mißt die Zeit, die bis zum vollständigen Verschwinden der Rotfärbung in einer mit Rhodanid versetzten Eisen(III)-Thiosulfatlösung vergeht. Der reziproke Wert dieser Zeit ist bei Gleichhaltung aller sonstigen Versuchsbedingungen vom Kupfergehalt linear abhängig. Das Verfahren eignet sich nach H. Gotô und T. Akizuki[6] zur *Kupferbestimmung in Eisen und Stahl* und kann nach neuen Versuchen von H. Gotô und Sh. Suzuki[7] auch zur *Kupferbestimmung in Anwesenheit großer Überschüsse an Pb, Sn, Al, Zn, Mn, Ni, Co, Mg, Cd, Hg, Bi, Cr* dienen. Verunreinigungen von 0,001—0,1% Cu können in jedem dieser Metalle schnell und mit ausreichender Genauigkeit festgestellt werden. Man löst 0,5 g des zu untersuchenden Metalls (mit 5—50 μg Cu-Gehalt) in 10 ml Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure (1:1) oder Königswasser (1:1), versetzt die Lösung mit 50 ml Eisen(III)-sulfatlösung [die im Liter 1 g Fe und 80 ml Schwefel-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 149 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 662 (1952). Linde Air Products Co., Tonawanda, N. Y.

[3] Vgl. auch E. D. Boelter, G. L. Putnam und E. J. Lash: Analyt. Chemistry **22**, 1533 (1950); vgl. diese Z. **136**, 38 (1952).

[4] J. Chem. Soc. Japan **64**, 509 (1943); Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **1**, 39 (1949).

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3070 (1922); **57**, 671 (1924); vgl. auch diese Z. **68**, 300 (1926).

[6] J. Japan Inst. Metals **8**, 664 (1944).

[7] Sci. Resp. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **4**, 35 (1952). Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals.

säure (1:1) enthält], verdünnt mit Wasser auf 150 ml, stellt auf 20° C ein und fügt 10 ml eines Lösungsgemisches (62,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ + 25 g KSCN im Liter) möglichst rasch unter kräftigem Schütteln zu. Von diesem Augenblick an beginnt die Zeitmessung. Die Lösungen sind in 1—2 min entfärbt. Man mißt auf Sekunden genau und nimmt aus 3 parallel laufenden Versuchen das Mittel. Der Kupfergehalt ergibt sich aus der unter gleichen Bedingungen gewonnenen Eichkurve.

R. C. Brasted[1] untersuchte die Möglichkeit, *Kupfer und Eisen nebeneinander in salpetersaurer Lösung jodometrisch zu bestimmen*. Er stellte fest, daß man in eisenfreien Lösungen Kupfer allein oder in eisen(III)-haltigen Lösungen die Summe von Kupfer und Eisen genau bestimmen kann, selbst wenn die Lösungen in 100 ml Flüssigkeitsvolumen 50 ml Salpetersäure (1:1) enthalten. Man muß den Lösungen nur (von der KJ-Zugabe) so viel Amidosulfonsäure zufügen, daß in den stark sauren Lösungen während der Titration mit Thiosulfatlösung noch Kristalle der Amidosulfonsäure zugegen sind. Es sind etwa 2 g $NH_2 \cdot HSO_3$ notwendig. — Zur Bestimmung des Kupfers allein in der eisenhaltigen Lösung neutralisiert man mit 4 n Natronlauge bis zum Auftreten des Metallhydroxydniederschlages, puffert durch Zugabe von etwa 2 g Kaliumhydrogenphthalat, fügt etwa 2 g Ammoniumfluorid zur Maskierung des Eisens zu, versetzt mit 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und titriert das freigewordene Jod mit Thiosulfatlösung. Der Eisengehalt ergibt sich aus der Differenz der ersten und zweiten Titration. — Der Verf. erhielt in synthetischen Mischungen, in welchen die Eisenmenge von 0,35% bis 87% des Gesamtmetallgehaltes (0,08—0,1 g) betrug, Analysenergebnisse von der üblichen Genauigkeit jodometrischer Bestimmungen. — Phosphorsäure ist als Komplexbildner für Eisen nicht brauchbar. W. Gottwald.

Die Trennung des Zinks von Kobalt durch Elektrolyse mit der Quecksilberelektrode ist nach Untersuchungen von P. P. Cyb[2] möglich, indem man zunächst beide Metalle abscheidet und dann das gebildete Amalgam in saurer oder alkalischer Lösung mit oder ohne Anwendung einer äußeren E. M. K. zersetzt. Wenn die Zersetzung des Amalgams in dem Augenblick unterbrochen wird, wo das Anodenpotential den für die Oxydation des Kobalts notwendigen Wert erreicht hat, bleibt dieses im Amalgam, während der größte Teil des Zinks in Lösung geht. Wird die Zersetzung einige Minuten länger durchgeführt, so wird praktisch alles Zink gelöst, es gehen aber auch geringe Mengen Kobalt in Lösung. Bei hohem Zink- und Kobaltgehalt im Amalgam wird die Zersetzung in dem erwähnten Augenblick unterbrochen, der Elektrolyt vom Amalgam getrennt und die Zersetzung mit frischem Elektrolyt erneut durchgeführt. Hierbei enthält die erste Lösung den Hauptteil von Zink, die zweite den geringen Rest von Zink mit einigen mg Kobalt, der durch erneute Elektrolyse getrennt werden kann. Es ist wesentlich, daß mit frischem Quecksilber als Elektrode gearbeitet wird. Der Potentialsprung nach Abtrennung von Zink ist sehr deutlich ausgeprägt. Zur Durchführung der Versuche wurden 50 ml eines Gemisches aus Zink- + Kobaltsulfat in 1 n Schwefelsäure bis zur völligen Abscheidung dieser Metalle elektrolysiert. Danach wurde im gleichen Elektrolyt sowohl ohne Anwendung einer äußeren E. M. K. als auch mit äußerer E. M. K. unter Messen des Anodenpotentials das Amalgam bei 20—50° C zersetzt. — Die Zersetzung des Amalgams wurde auch in 2 n Natronlauge durchgeführt. Hierbei ist das Zersetzungspotential des Amalgams elektronegativer als in saurer Lösung und erreicht je nach den Bedingungen die Werte —1,17 bis —1,31 V. Bei der Zersetzung ver-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1040 (1952). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 12, 1419 [Russisch]. Staatl. Univ. Kasachsk.

schiebt sich das Potential langsam in elektropositiver Richtung, wobei nur Zink in Lösung geht. Bei beendeter Ausscheidung von Zink steigt das Potential an und die Lösung färbt sich infolge Oxydation von Kobalt blau. Eine vollständige Trennung in alkalischer Lösung ist nur bei geringen Mengen Zink und Kobalt möglich. Bei 18,3 mg Zn und 100,6 mg Co betragen die Zinkverluste 2,3—4,1 mg, wobei 4,8—6,9 mg Kobalt in Lösung gehen. Der Zinkverlust nimmt mit steigendem Kobaltgehalt zu. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Amalgams nimmt mit steigenden Temperaturen rasch ab infolge Abnahme der Lokalelemente auf der Amalgamoberfläche. A. Trofimow.

Cadmium. *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung* empfiehlt N. P. Živopiscev[1] die Fällung des $(CdBr_4)^{--}$-Ions mit *Diantipyrylmethan* unter Bildung der Komplexverbindungen $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2H_2[CdBr_4]$-Diantipyrylmethantetrabromcadmionat. Die Bestimmung kann durchgeführt werden in Gegenwart von Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Cr, Al, Mn, Mg und Alkalimetallen. — Man stellt eine 4—50 mg Cadmium enthaltende Lösung mit Schwefelsäure auf eine Acidität von 0,5—2 n, am besten 1 n, ein. Chloride und Nitrate, die stören würden, werden vorher durch Eindampfen mit 3—4 ml konz. Schwefelsäure in Sulfate übergeführt. Die Lösung wird auf 70—80 ml verdünnt, nach Zugabe von 0,5 g Diantipyrylmethan nahe zum Sieden erhitzt und mit 15—20 ml warmer 10%iger Kaliumbromidlösung versetzt. Je nach der Cadmiummenge fallen sogleich oder in einigen Minuten farblose, seidenglänzende Nadeln aus, welche nach 1,5—2 Std filtriert werden. In Gegenwart von Eisen(III)-Ionen (nicht mehr als 10—15%) verzögert sich die Fällung des Niederschlages und ist erst nach 2—3 Std beendet. Man wäscht zunächst mit 0,5 n Schwefelsäure, welche 1,5% Kaliumbromid und 0,5% Diantipyrylmethan enthält, dann 4—5mal mit je 3—4 ml 0,1 n Salzsäure, welche 0,5% Kaliumbromid und 0,25% Diantipyrylmethan enthält, zum Schluß mit Alkohol und Äther und trocknet bei 110—120° C. Der Umrechnungsfaktor für Cd beträgt 0,0928, der relative Fehler ± 3%. — *Bei Bestimmung von Cadmium in reinem Zink* wird die Fällung wie oben durchgeführt, der Niederschlag auf dem Filtertiegel mit heißer 1 n Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit gleicher Säure auf 70—80 ml verdünnt und nach Zugabe von 0,3 g Diantipyrylmethan bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Man gibt 10—15 ml 10%ige Kaliumbromidlösung zu und läßt 1,5—2 Std bis zur vollständigen Fällung des Komplexes stehen. Der weitere Analysengang verläuft wie oben. — *Diantipyrylmethan* wird erhalten durch Kondensation von Antipyrin mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure. Man löst die Einwaage von Antipyrin in wenig Wasser, gibt auf je 1 g Verbindung 1—2 ml Salzsäure (1, 18) und 3—4 ml 40%ige Formalinlösung zu und erwärmt 30—40 min auf dem Wasserbad. Die warme Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, die ausgefallene Base abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkristallisiert.

Über eine neue Farbreaktion zum Nachweis des Cadmium-Ions berichtet S. M. Efros[2]. Werden zu einer Cd^{++} und Cu^{++} enthaltenden ammoniakalischen Lösung $K_4Fe(CN)_6$ und ein Oxalat zugegeben, so fällt ein himbeerroter Niederschlag aus. Ni^{++} und Co^{++}, welche in ammoniakalischer Lösung mit $K_4Fe(CN)_6$ gefärbte Niederschläge geben, stören den Nachweis von Cd. Es können noch 20 µg Cd^{++} in 1 ml Lösung nachgewiesen werden. Die Reaktion kann umgekehrt auch zum Kupfernach-

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1186 (1950) [Russisch]. Univ. Molotowsk.

[2] Zavodskaja. Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1428 (1950) [Russisch]. Technol. Inst., Leningrad.

weis dienen (Empfindlichkeit 0,2 μg/ml Cu). — *Cadmiumnachweis.* Man gibt zu 2 Tropfen Analysenlösung 1—2 Tr. 6 n Ammoniak, 3—4 Tr. Ammoniumoxalatlösung und 1 Tr. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung. Es fällt bei Anwesenheit von Cd^{++} gleich oder nach 1 min ein himbeerroter Niederschlag aus. Ammoniaküberschuß verzögert die Reaktion, jedoch entsteht bei schwachem Erwarmen der Flussigkeit eine Trübung, welche anschließend als farbiger Niederschlag ausfällt. A. Trofimow.

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber gründet R. U. Brumblay[1] darauf, daß Quecksilber infolge Komplexbildung mit Rhodan-Ion die rote Farbe einer Eisen(III)-rhodanidlösung schwächt. Unter Einhaltung genau gleicher Bedingungen (gleiche Eisen- und Rhodanidkonzentration, gleicher p_H-Wert) ist die verbleibende Farbintensität ein Maß der Hg-Konzentration. Die zu untersuchende Quecksilberlösung muß frei sein von anderen Ionen außer Nitrat-Ion. Die Rhodanidmenge soll nur wenig mehr als äquivalent sein der größten zu bestimmenden Quecksilbermenge. Mit steigender Eisen(III)-Konzentration nimmt die Empfindlichkeit der Hg-Bestimmung zu, doch wird die Farbe auch zunehmend empfindlicher gegen Änderungen im p_H-Wert. Es ist deshalb zweckmäßig, Eisen(III)-nitratkonzentrationen unter 10^{-3} zu verwenden, bei denen kleine Änderungen im p_H-Wert nur geringen Einfluß haben. Das Verfahren kann für die Bestimmung kleinerer Hg-Mengen dienen als das Verfahren von Volhard. Die obere Grenze der Anwendbarkeit liegt bei der Hg-Konzentration, bei der ein Niederschlag von Quecksilber(II)-rhodanid auszufallen beginnt. Der Verfasser gibt Eichkurven an für Hg-Mengen zwischen 0,5 und 25 mg Hg in 100 ml Lösung. Zur Bestimmung mischt man in 100 ml-Kolben die Eisen(III)-nitratlösung mit der zu bestimmenden Quecksilber(II)-nitratlösung, fügt die Rhodanidlösung zu, ferner die vorher bestimmte Menge Salpetersäure, die notwendig ist, um p_H 2 zu erhalten, und verdünnt mit Wasser zur Marke. Innerhalb von 30 min nach Herstellen des Reaktionsgemisches mißt man die Farbe bei 460 mμ (Absorptionsmaximum der Eisenrhodanidlösung). Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen mit $Hg(NO_3)_2$-Lösungen von bekanntem Gehalt angefertigt.

W. Gottwald.

Eine colorimetrische Methode der Aluminiumbestimmung *mit dem neuen Reagens „Stilbazo“*, dem Diammoniumsalz von Stilben-4,4′-bis-[(azo-1)-3,4-dioxybenzol]-2, 2′-disulfosäure, wird von V. J. Kuznecov, G. G. Karanovič und D. A. Drapkina[2] beschrieben. Es können noch 0,1—5 μg Al in 5 ml bestimmt werden. Nach der Reduktion mit Ascorbinsäure stört Eisen bis zu 1,0 mg in 5 ml die Aluminiumbestimmung nicht. Bei Abwesenheit von Eisen kann der Einfluß von Titan in Mengen bis zu 0,05 mg in 5 ml durch Zugabe von H_2O_2 aufgehoben werden. Zweiwertige Metalle und Alkalimetalle stören die Bestimmung nicht. *Bestimmung durch Vergleich mit einer Standardskala.* Die zu analysierende Lösung mit 0,2—5,0 μg Al in 0,1 ml 0,1 n Salzsäure wird im Reagensglas mit Wasser auf 2,0 ml verdünnt, mit 0,50 ml 0,01%iger wäßriger Stilbazo-Lösung versetzt und mit Acetatpuffergemisch (p_H 5,4) auf 5 ml aufgefüllt. Nach 10 min wird die entstandene Rosafärbung mit einer Standardskala verglichen, die man erhält, indem man verschiedene Mengen Aluminiumsulfat in angesäuertem Wasser [0,6 ml Salzsäure (1,12) in 1 Liter Wasser] löst, mit demselben Wasser auf 2 ml auffüllt und danach mit 0,50 ml 0,01%iger Reagenslösung und 2,9 ml Pufferlösung versetzt. Die Lösungen

[1] Analyt. Chemistry **24**, 905 (1952). Univ. of Wisconsin, Extension Div., Milwaukee, Wis.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 7, 787 [Russisch]. Wiss. Inst. für chem. Reagenzien.

sind 8 Std haltbar. Relativer Fehler 0—20%. — *Bestimmung nach der Methode der colorimetrischen Titration.* Man bringt in ein Reagensglas die zu untersuchende Lösung (nicht mehr als 5,0 μg Al enthaltend) und 0,1 ml 0,1 n Salzsäure, verdünnt mit saurem Wasser bis 2,0 ml, gibt dann 0,50 ml 0,01%ige Stilbazo-Lösung zu und 3,0 ml Puffergemisch (p_H 5,4). In das andere Reagensglas werden 1,0—1,5 ml saures Wasser, gleiche Menge Reagenslösung und Puffergemisch wie oben eingefüllt und dann das Gemisch aus einer Mikrobürette mit einer Standard-Aluminiumsulfatlösung (2,5 μg Al in 1 ml) mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen/min bis zur gleichen Farbstärke wie im ersten Reagensglas titriert. Relativer Fehler —5 bis —4%. — *Bestimmung von Aluminium in Gegenwart anderer Elemente.* Bei einem Eisengehalt bis 0,2 mg versetzt man 1 ml Lösung (nicht mehr als 5 μg Al enhaltend) mit 0,1 ml 0,1 n Salzsäure und 0,15 ml frischer 5%iger Ascorbinsäurelösung und verdünnt mit Puffergemisch auf 5,0 ml. Die entstandene Färbung wird mit einer Standardserie verglichen. Bei einem Eisengehalt von 1,0 mg in 5,0 ml Lösung werden 0,5 ml 5%ige Ascorbinsäurelösung und zusätzlich zum Einstellen des p_H-Wertes 0,15—0,20 ml 25%ige Natriumacetatlösung verwendet. Bei Abwesenheit von Eisen und in Gegenwart von bis zu 0,05 mg Titan in 5 ml erfolgt die Aluminiumbestimmung nach Maskierung der Färbung durch H_2O_2. Bei höherem Titangehalt wird dieses zusammen mit Zirkon und Thorium durch Extraktion mit Bromoxin (s. u.) getrennt. Beryllium gibt mit Stilbazo eine intensive Färbung als Aluminium. Zur Ausschaltung des Fehlers fügt man den Vergleichsstandardlösungen ebensoviel Beryllium zu wie die Analysenlösung enthält. Der störende Einfluß von Kupfer wird durch Zugabe von Ascorbinsäure beseitigt. — *Bestimmung von Aluminium in verschiedenen Naturprodukten und technologischen Objekten.* Man löst die Substanz in Salzsäure, dampft die Lösung ein, überführt den Rückstand mit 5—7 ml konz. Salzsäure in ein trockenes Reagensglas, extrahiert die Lösung erschöpfend mit Amylacetat, hebt jeweils die organische Schicht ab und dampft die salzsaure Schicht ein. Den Rückstand überführt man mit 3—4 ml warmer 0,05 n Salzsäure in ein Reagensglas und versetzt die Lösung zur Trennung von Titan mit 2 ml gesättigter Lösung von Bromoxin (5, 7-Dibrom-8-oxychinolin) in Aceton. Man extrahiert erschöpfend mit Benzol, trennt die Schichten, filtriert die wäßrige Schicht in einen Meßkolben, gibt 1,0 ml 25%ige Natriumacetatlösung zu und verdünnt mit Pufferlösung bis zur Marke. Zu einem aliquoten Teil (1—2 ml) Lösung mit nicht mehr als 5 μg Aluminium gibt man 0,15 ml 5%ige Ascorbinsäurelösung und bestimmt Aluminium wie oben beschrieben. A. Trofimow.

Die spezifische und empfindliche Tüpfelreaktion auf Antimon, die Ph. W. West und W. C. Hamilton[1] beschreiben, beruht auf der Beobachtung, daß man Antimon aus saurer Lösung in Form des Tetrajodantimonat(III)-Komplexes mit Benzol ausschütteln und in der Benzollösung mit Rhodamin B unmittelbar nachweisen kann. — Man versetzt 1 Tropfen der zu untersuchenden Antimonlösung mit 5 Tropfen 1:3 verdünnter Schwefelsäure und 1 Tropfen 10%iger Kaliumjodidlösung und schüttelt kräftig mit 1 ml Benzol. In die Mitte der auf eine Tüpfelplatte übertragenen Benzollösung bringt man 1 Tropfen 0,2%iger wäßriger Rhodamin B-Lösung. An der in die Benzollösung diffundierenden violetten Farbe des Antimon-Rhodamin B-Komplexes können noch 0,2 μg Antimon erkannt werden. — Vorhandenes Nitrit wird vor Ausführung der Reaktion mit Harnstoff zerstört, durch Oxydationsmittel freigesetztes Jod wird vor der Benzol-Extraktion mittels Natriumsulfit reduziert. — Die Überführung des Antimons in die 5wertige Form, wie bei Ausführung der Rhodamin B-Reaktion in wäßriger Lösung, ist hier nicht notwendig. W. Gottwald.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1025 (1952). Louisiana State Univ., Baton Rouge, La.

Für die direkte maßanalytische Bestimmung der Vanadate eignet sich nach Untersuchungen von Maria Nivoli[1] die Titration mit Silbernitratlösung unter Verwendung von Gallussäure als Tüpfelindicator[2]. — Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man 10 ml einer etwa 0,1 n Vanadatlösung zuerst mit 2 oder 3 ml 5 n Salpetersäure und dann mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Man erhitzt zum mäßigen Sieden, wobei sich die anfangs gelbe Lösung verfärbt. Dann erhitzt man weiter bis die Flüssigkeit wieder leicht gelb geworden ist. Man titriert mit 0,1 n Silbernitratlösung unter Umschütteln, bis eine Tüpfelprobe auf einem durch Tränken mit einer 1%igen Lösung von Gallussäure in 95 Vol% hergestellten Reagenspapier eine feldgraue Farbe gibt. Die hierzu verbrauchten ml Silbernitratlösung fügt man einem neuen Anteil der Vanadatstammlösung auf einmal zu, wobei Silbermetavanadat ausfällt. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die feldgraue Umrandung des Tüpfels, von Vanadin herrührend, zugunsten der Braunfärbung, vom Silber verursacht, verschwunden ist. Die von der Verfasserin mitgeteilten Analysen zeigen gute Reproduzierbarkeit und gute Übereinstimmung mit der gravimetrischen Bestimmung des Vanadins. A. Freytag.

Uran kann nach R. Přibil und J. Vorlíček[3] von einigen Metallen durch Fällung mit Ammoniak in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) getrennt werden. Eigentümlicherweise verhindert Ammoniumchlorid die vollständige Ausfällung als Ammoniumdiuranat, wenn Komplexon III anwesend ist. Ammoniumnitrat und -sulfat sind dagegen ohne Einfluß. Das Verfahren ist deswegen auf salzsaure Uranyllösungen nicht anwendbar. Die Verfasser verdünnen die Uranylsulfat- oder nitratlösung auf 80—100 ml, versetzen mit Komplexon III, fällen mit konzentriertem, carbonatfreiem Ammoniak in geringem Überschuß, filtrieren, waschen mit einer schwach ammoniakalischen 2%igen Ammoniumnitratlösung, verbrennen das Filter, glühen und wägen als U_3O_8. Zur Trennung von Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Zn, Mn, Co, Ni, Ce, La, Ca, Sr und Ba genügt einmalige Fällung. Größere Mengen Fe, Al, Cr, Th, W und Mo erfordern doppelte Fällung, ebenso geringe Mengen Mg. Störend wirken As, Sb, Sn und Nb, die vorher abgetrennt werden müssen. R. Lang.

Zur Manganbestimmung nach der Persulfatmethode verwendet O. V. Dacenko[4] bei der Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{VII} eine minimale Menge $AgNO_3$. Die Titration erfolgt mit einer Lösung aus Natriumthiosulfat und Natriumnitrit. Man kommt mit nur einem Titerwert bei beliebigem Mn-Gehalt aus. Die Methode gibt mit der üblichen Methode gutübereinstimmende Ergebnisse. — *Analyse von Stahl oder Gußeisen.* Man löst 0,2 g Stahl bzw. 0,1 g Gußeisen unter Erwärmen in 40 ml eines Gemisches von 120 ml Schwefelsäure (1,84), 15 ml Salpetersäure (1,40), 50 g $(NH_4)_2HPO_4$, 2,5 ml 0,20%iger Silbernitratlösung und 845 ml Wasser. Man kocht auf, gießt 60 ml heißes Wasser zu, danach 15 ml 12%ige Ammoniumpersulfatlösung, erwärmt zum Sieden, kühlt nach 1 min (bei Gußeisen nach 2 min) ab und titriert mit einer Thiosulfat-Nitratlösung (0,6 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ + 0,2 g $NaNO_2$ im Liter) bis zur Entfärbung. — *Analyse von Schlacken.* Man befeuchtet 0,1—0,2 g Schlacke mit Wasser, löst unter Erwärmen in 25 ml Schwefelsäure (1:5), überführt die Lösung in einen 200 ml-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. 50 ml Lösung

[1] Ann. Chimica **42**, 370 (1952). Ist. Merceol., Univ. Turin.

[2] Vgl. dazu auch P. Spacu, diese Z. **103**, 422 (1933); K. S. Miroschnitschenko, Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. **3**, 573 (1936); Chem. Zbl. **1938**, II, 2311; B. Taneri, Ann. Chimica **30**, 204 (1940).

[3] Chem. Listy **46**, 216 (1952) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 7, 784 [Russisch].

werden in einen 250 ml-ERLENMEYER-Kolben gebracht, dazu gibt man 40 ml eines Gemisches von 120 ml Schwefelsäure (1,84), 50 g $(NH_4)_2HPO_4$, 2,5 ml 0,2%ige Silbernitratlösung und 860 ml Wasser, versetzt dann mit 15 ml 12%iger Ammoniumpersulfatlösung, kocht auf, kühlt und titriert wie oben bis zum Verschwinden der Rosafärbung. A. TROFIMOW.

Über die Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz stellte K. J. MCNAUGHT[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2] neue Versuche an. Bei der früher angewandten visuell-colorimetrischen Arbeitsweise stört die Farbe des Reagensüberschusses sehr. Zur Beseitigung der Störung wird jetzt die spektrophotometrische Methode empfohlen. Der Kobaltkomplex mit Nitroso-*R*-Salz besitzt ein Absorptionsmaximum bei 410 mμ. Bei dieser Wellenlänge absorbiert aber auch das überschüssge Reagens stark. Die Absorption des Reagenses ist dagegen bei 540–560 mμ sehr gering, die des Kobaltkomplexes beträgt dann immerhin noch etwa 23% der maximalen Extinktion. Wegen der Lichtempfindlichkeit des Komplexes muß diese Messung bei Ausschluß von Tageslicht erfolgen. Zerstört man den Reagensüberschuß mit Brom in salpetersaurer Lösung, so kann man bei 480 mμ messen. Eisen muß vor der Kobaltbestimmung entfernt werden. Die nach Ätherextraktion verbleibenden Reste Eisen stören aber nicht, wenn man bei 480 mμ mißt. 0,2 μg Co können auf diese Art auf etwa 13% genau bestimmt werden. — Die Anwendung des Verfahrens auf *Futter* und auf *tierisches Gewebe* wird beschrieben. Die Veraschung des *biologischen Materials* erfolgt nach E. B. KIDSON u. H. O. ASKEW[3]. Zur Entfernung von Eisen löst man die Asche (von Futter) in 20 ml heißer 20%iger Salzsäure und erhitzt auf dem Sandbad bis zur Trockne. Den Rückstand nimmt man in 20%iger Salzsäure auf, filtriert die Lösung und wäscht das Filter mit heißem Wasser nach. Nach Zugabe von 3 Tropfen konz. Salpetersäure wird erneut bis zum Auftreten von HCl-Dämpfen erhitzt. Die erkaltete Lösung wird 2mal mit Äther extrahiert und der Äther bis auf wenige ml abgedampft. Nach Zusatz von 1 ml konz. Salpetersäure bringt man erneut im Sandbad zur Trockne. Zum kalten Rückstand, der keine Permanganatfarbung besitzen darf (andernfalls wird nochmals mit Salzsäure eingedampft), gibt man schließlich 10–15 ml Wasser und 0,5 ml 20%ige Salzsäure und führt die Farbreaktion durch. Man zerstört den Reagensüberschuß nach H. R. MARSTON u. D. W. DEWEY[4] durch Zugabe von 1 ml 0,1 n Bromlösung zur heißen salpetersauren Lösung, kocht den Bromüberschuß nach 5 min weg und mißt die Farbe bei 480 mμ. — In eisenfreien Materialien unterbleibt die Ätherextraktion und man mißt bei 560 mμ. J. KOCH.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff beschreiben K. HOZAMI, K. IMAEDA und M. TANAKA[5]. Bei dem PREGLschen Verfahren hält man das Verbrennen im Sauerstoffstrom für unerläßlich. Die Verf.

[1] New Zealand J. Sci. Technol., Sect. A, **30**, 109 (1949). Ruakura Animal Station, Dep. Agricult., Hamilton (Neu-Seeland).

[2] MCNAUGHT, K. J.: New Zealand J. Sci. Technol., Sect. A, **20**, 14 (1938); Analyst (London) **67**, 97 (1942); **69**, 307 (1944).

[3] New Zealand J. Sci. Technol., Sect., B. **21**, 178 (1940).

[4] Austral. J. exper. Biol. Med. Sci. **18**, 343 (1940).

[5] J. Pharmac. Soc. Japan **72**, 658 (1952) [Japanisch]. (Nach der engl. Zus.fass. referiert.) Med. Facult., Univ. Kyoto.

konnten jedoch gute Ergebnisse bei Verwendung eines Stromes von gewöhnlicher Luft erzielen, durch Verlängerung der Verbrennungsröhre nach dem beweglichen Ofen mit dem damit verbundenen zusätzlichen Vorteil der Vereinfachung der Verbrennung und Vermeidung der Gefahr einer Entflammung der Probe. Die Reinigung der Luft ist ebenfalls sehr einfach; in den meisten Fällen genügt die gewöhnliche Luft des Analysenraumes. Die Wägung der Absorptionsröhren kann ohne Rücksicht auf besondere Röhren oder Wägungszeiten ausgeführt werden. Eine C-H-Bestimmung erfordert nach der Methode 40 min.

In einer weiteren Mitteilung[1] berichten die Verf. über experimentelle, statistisch ausgewertete Belege nach obiger Methode, aus denen hervorgeht, daß diese der bisherigen zum mindesten gleichwertig ist. H. Freytag.

Der bei der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas durch Luftadsorption an die CuO-Füllung bedingte Fehler wurde von O. P. Trautz[2] mit 0,006 ml angegeben. H. A. Pagel und L. J. Oita[3] überprüften die Richtigkeit dieser Angabe sehr sorgfältig mit dem Ganzglas-CO_2-Generator[4] und einem speziell konstruierten Ultramikroazotometer, das mit $\pm$ 0,0001 ml Genauigkeit abgelesen werden kann. Es wurden unabhängig voneinander die Leerwerte bestimmt, die herrühren vom Luftgehalt des verwendeten CO_2-Gases, von der Luftdiffusion während der Verbrennung, von der Luftadsorption am leeren Verbrennungsrohr und an der CuO-Füllung. Die Ergebnisse beweisen, daß die Annahme adsorbierter oder occludierter Luft in porösem, durch Oxydation an der Luft hergestelltem Kupferoxyd ungerechtfertigt ist. Eine Entlüftung durch Evakuieren, Sättigen mit CO_2 und Aufbewahrung in einer CO_2-Atmosphäre sind gleicherweise unnötig. Setzt man eine gefüllte Verbrennungsröhre längere Zeit der Luft aus, so erreichen ihre Luftadsorptionswerte erhebliches Ausmaß. In der Praxis ist aber der aktuelle Fehler sehr klein, weil die Berührung mit der Luft während des Einsetzens der Probe und der temporären CuO-Füllung verhältnismäßig kurz ist und weil die Hauptmenge der adsorbierten Luft vom metallischen Kupfer infolge Oxydation zu Kupferoxyd zurückgehalten wird. Bei einer einzelnen Stickstoffbestimmung braucht man mit nicht mehr als 0.001 ml adsorbierter Luft zu rechnen. Zu hohe Stickstoffwerte sind nach Ansicht der Verf. eher der unvollkommenen Verbrennung zuzuschreiben, bei der Methan und ähnliche Produkte entstehen. H. Freytag.

Über eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl, die bei 8stündiger Arbeitszeit bis zu 32 Analysen durchzuführen gestattet, berichtet W. Schöniger[5]. In kleinen Reagensgläsern (10—70 mm) werden die für eine Serie gewünschten Einwaagen vorbereitet. Dann wird der elektrische Langbrenner angeheizt und die Dreiweghähne DH_1, DH_2 und DH_3 (vgl. Abb. 1) werden so eingestellt, daß CO_2 durch das Verbrennungsrohr V_2 strömt und bei DH_3 nach unten entweicht; zur Kontrolle schickt man das CO_2 bei DH_3 in ein Kölbchen mit Wasser. V_1 wird inzwischen mit einer 20 mm-Schicht von gepulvertem CuO beschickt, dann die Einwaage aus dem vorbereiteten Glasrohr durch viermaliges Spülen mit wenig feinem CuO eingebracht und darauf noch eine 20 mm-Schicht CuO gegeben. Über V_1 wird vom Schnabel her ein mit 2 Häkchen versehener Blechring geschoben, der Schliff S_1 mit Silicon eingefettet und das Rohr eingesetzt. DH_1, DH_3 und DH_4

[1] J. Pharmac. Soc. Japan **72**, 661 (1952) [Japanisch]. (Nach der engl. Zus.fass. referiert.)

[2] Mikrochemie **9**, 300 (1931).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 756 (1952). Univ. of Nebraska, Lincoln, Neb.

[4] Pagel, H. A.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 344 (1944).

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 229 (1952). Univ. Graz.

werden so eingestellt, daß CO_2 durch V_1 strömt und V_2 abgeschlossen bleibt. Nach 4 min ist die Luft aus V_1 verdrängt. Nun stellt man die Verbindung über DH_3 und DH_2 zum Azotometer Az her. Nach der Mikroblasenkontrolle sperrt man mit DH_4 gegen den CO_2-Entwickler ab. Einen mit rauschender Flamme brennenden Bunsenbrenner B_1 stellt man unter das eine Ende der V_1-Füllung und einen Schmetterlingsbrenner B_2 unter die Schicht aus CuO-Draht. Binnen 5 min bewegt man B_2 gegen B_1 und dreht dabei V_1 gleichmäßig. 5 min nachher verbindet man über DH_4 mit dem CO_2-Entwickler, löscht die Brenner und treibt beliebig rasch den Stickstoff nach Az. Nach 5 min Ausspülzeit beobachtet man wieder Mikroblasen in Az.

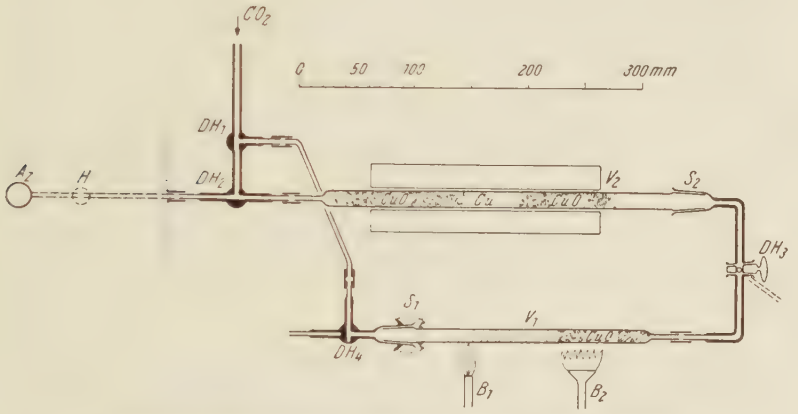


Abb. 1. Apparat zur Mikrostickstoffbestimmung nach SCHÖNIGER.

Man schließt H, schickt CO_2 durch Stellung von DH_1, DH_2 und DH_3 im Gegenstrom durch V_2 und tauscht V_1 durch ein neues Rohr aus. Az wird durch den elektrischen Langbrenner nicht miterwärmt, so daß bereits nach 5 min das Stickstoffvolumen abgelesen werden kann. Die Methodik ist nach den Belegen sehr zuverlässig. H. FREYTAG.

Zur Ultramikrobestimmung von Stickstoff (0,1—10 μg N) in Gewebeschnitten vereinfachten W. L. DOYLE und H. OMOTO[1] die CARLSBERG-Modifikation des KJELDAHL-Verfahrens[2] so weit, daß sie auch von weniger Geübten ausgeführt werden kann. Um Spritzen zu vermeiden, erfolgt der Aufschluß mit Säure in Aluminium-Heizblöcken in zwei Temperaturstufen. Zur Destillation werden mit Siliconfilm überzogene Röhrchen verwendet. Man bringt die zu untersuchenden Proben, die parallel laufenden Blindproben und die Ammoniumsulfatstandards in die 6 · 50 mm großen Aufschlußröhrchen (20 Stück in einem Satz) und versetzt sie mit je 5 μl der sogenannten katalytischen Blaumischung, die auf 100 ml Wasser 1 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 5 ml konzentrierte Schwefelsäure, 10 g K_2SO_4 und 0,2 g Rohrzucker

[1] Analyt. Chemistry **22**, 603 (1950). Univ. Chicago, Ill.

[2] BOTELLIER, H. P., H. HOLTER u. K. LINDERSTRØM-LANG: C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **24**, 289 (1943). — BRUEL, D., H. HOLTER u. K. LINDERSTRØM-LANG C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **25**, 289 (1946). — Siehe auch KUCK, J. A., ALMA KINGSLEY, DORIS KINSEY, FRANCES SHEEHAN und GLADYS F. SWIGERT, Analyt. Chemistry **22**, 604 (1950).

aber kein Selen enthält. Nach Zugabe von 10 μl Schwefelsäure 1:1 setzt man die Röhrchen in den ersten auf 90°C geheizten Aluminiumblock (5 · 7,5 cm), der 25 Löcher enthält, und erhöht die Temperatur zunächst langsam (2°/min) auf 130°C, dann etwas rascher in insgesamt etwa 1 Std auf 170°C, um alles Wasser zu beseitigen. Hierauf bringt man die Röhrchen in den zweiten Aluminiumblock und erhitzt hier 2 Std lang auf 245° ± 5°C. Sodann versetzt man die Röhrchen in einem kalten Block mit 5 μl 30%igem Wasserstoffperoxyd, kocht den Überschuß weg und fügt dann 10 μl gesättigter Kaliumpersulfatlösung zu. Nach Vertreibung des Wassers erhitzt man wieder 30 min lang im Aufschlußblock. Man überträgt dann die saure Aufschlußflüssigkeit mit einer 50 μl-Mikropipette in das mit einem wasserabstoßenden Siliconüberzug (G. E. Dri-Film 9987) ausgekleidete Destillationsröhrchen (6×25 mm). Reste in den Aufschlußröhrchen spült man mit Wasser aus derselben Pipette nach. Zu dem auf ungefähr 55 μl verdünnten Aufschluß gibt man 20 μl 13 n carbonatfreie Natronlauge; in den oberen Teil der Röhrchen, etwa 5 mm oberhalb der Flüssigkeit, bringt man 100 μl der Absorptionsflüssigkeit für Ammoniak (0,05 m KH_2PO -Lösung, 0,103 mg Bromkresolgrün je ml enthaltend). Die Röhrchen werden verschlossen, und man läßt das Ammoniak bei 25°C in 8—16 Std (bei 40°C in kürzerer Zeit) in die Absorptionsflüssigkeit diffundieren. Die Titration erfolgt dann mit 0,05 m Salzsäure, die 0,103 mg Bromkresolgrün enthält. Man titriert bis zum Farbumschlag bei p_H 4,5—4,6. Zum Farbvergleich dient 0,2 m Acetatpuffer von p_H 4,5, versetzt mit 0,103 mg/ml Bromkresolgrün. Während der Titration wird mit glasüberzogenen Eisenkügelchen (1,5—2 mm ⌀) magnetisch gerührt.

H. Zellner.

Über eine neue jodometrische Schnellmethode zur Bestimmung des Stickstoffs in verschiedenen funktionellen Gruppen berichten R. Aldrovandi und F. de Lorenzi[1]. Die Methode beruht auf der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und der Titration freigewordenen Jods mit Thiosulfat. Die Methode ist einfacher als die von Friedrich, bei der die Substanz mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure behandelt und der Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird.

Der Aufschluß der Verbindung erfolgt in einer Glasröhre, die 5—7 mm inneren Durchmesser, eine Länge von 100—120 mm und eine Wandstärke von 2 mm besitzt. Man wägt 20—30 mg ein, fügt genau 1 ml 57%ige Jodwasserstoffsäure (D 1,7) hinzu und bringt die so vorbereitete Röhre in eine dicht verschraubbare Metallkapsel aus Kupfer von 15 mm innerem Durchmesser und 130—140 mm Länge. Zum Erhitzen verwendeten die Verf. einen elektrischen Ofen, dessen Temperatur sich auf 100 ± 5 bis 300 ± 5° C einstellen läßt. Der für 6 Bestimmungen eingerichtete Ofen ist im Original wiedergegeben. Nach dem Abkühlen in kaltem Wasser oder Eis wird die Hülse geöffnet und der Inhalt der Röhre in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 50 ml der erhaltenen Lösung versetzt man mit 2 ml Stärkelösung und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Gleichzeitig und parallel zur Analyse der Verbindungen behandelt man unter völlig gleichen Bedingungen die verwendete Jodwasserstofflösung und bestimmt die infolge Dissoziation freigewordene Jodmenge. Bedeuten a ml der Thiosulfatlösung die von 50 ml Probelösung, b ml der im Blindversuch verbrauchten Thiosulfatlösung, P die Einwaage in Gramm, N die Summe der Atomgewichte der von der Reduktion betroffenen Stickstoffatome und e die Zahl der freigewordenen Jodatome, so findet man $\%N = 2/P \cdot 100\,(a - b)\,N/e \cdot 10^{-4}$. — Nach diesem Verfahren wurde eine große Zahl von *Nitroso-*, *Nitro-*, *Azoverbindungen*, *Phenylhydrazonen*, *Semicarbazonen*, *Oximen*, *Osazonen* mit gutem Erfolg untersucht.

H. Freytag.

[1] Ann. Chimica **42**, 298 (1952). „Dr. Recordati", Lab. farmacologico, Correggio (Italien).

Neue Schnellmethoden für die Mikro- und Halbmikrohalogenbestimmung durch trockene Verbrennung beschreiben W. KIRSTEN u. L. ALPEROWICZ[1]. Der Anlaß hierzu war die Tatsache, daß die bisherigen Verfahren zu niedrige Werte liefern. Zur Ausführung der neuen Methode dient der in Abb. 1 schematisch gezeichnete Apparat. Schwierigkeiten, die die zu analysierenden Substanzen selbst bieten, werden durch die besondere Form der zur Aufnahme des Schiffchens dienenden Kapsel *L* aus Quarz bei der Halbmikrobestimmung behoben. Die Einwaagen sollen 10—20 mg (bei Mikroanalysen 2—5 mg) betragen. Liefert eine Substanz Asche, so wird sie mit überschüssigem Vanadiumpentoxyd zur Austreibung der Halogene bedeckt. Die Halogene werden in heißem Alkali von nahezu Siedetemperatur in *D* absorbiert. Die Titration des Jods erfolgt nach der Oxydation zu Jodat mit Thiosulfat, von Chlor und Brom mit alkoholischer Silbernitratlösung und Quecksilber-

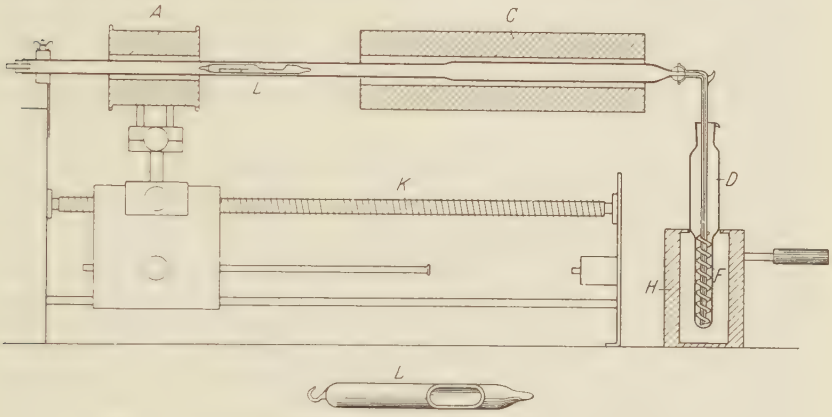


Abb. 1. Halogenbestimmungsapparat nach KIRSTEN und ALPEROWICZ.

halogenid-Diphenylcarbazid als Indicator. — Man verbrennt, bei Halbmikroanalysen mit einer Sauerstoffgeschwindigkeit von 50 ml/min, bei Mikroanalysen mit der Geschwindigkeit 25 ml/min. Der Verbrennungsofen *C* hat dabei 1000° C, der Brennerofen *A* 800° C und der Heizofen *H* für das Absorptionsgefäß 150° C. Die Spindelgeschwindigkeit wird so einreguliert, daß die gesamte Verbrennung und Verdrängung etwa 12 min dauert. Das Halbmikroabsorptionsgefäß wird bei der Chlorbestimmung mit 2 ml n Natronlauge, 4 ml Wasser und 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd beschickt. Nach der Verbrennung überträgt man die Absorptionslösung in einen 200 ml-Meßkolben, spült mit 1 ml (1 : 4) verdünnter Perchlorsäure und dann mit insgesamt 60 ml absolutem Alkohol nach. Hierauf neutralisiert man nach Zusatz von 5 Tropfen 0,1%iger alkoholischer 2,6-Dinitrophenollösung tropfenweise mit n Natronlauge bis zur Gelbfärbung, entfärbt durch Zutropfen von (1 : 4) verdünnter Perchlorsäure, fügt 1 ml 0,4%ige wäßrige Quecksilber(II)-chloridlösung und 0,3 ml Diphenylcarbazid (1,5%ige absolutalkoholische Lösung) zu und titriert mit 0,01 n Silbernitratlösung (10 ml 0,1 n wäßrige Silbernitratlösung mit absolutem Alkohol auf 100 ml verdünnt) bis zur Violettfärbung. — Bei der Brombestimmung verfährt man ähnlich, nur verwendet man 5 ml n Natronlauge zur Absorption und fügt 0,5 ml Perhydrollösung erst nach der Verbrennung zu.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 234 (1952). Univ. Uppsala, Schweden.

Man spült mit 3 ml verdünnter Perchlorsäure und 30 ml Alkohol, neutralisiert wie oben und setzt dann 0,5 ml 0,5%ige Quecksilber(II)-bromidlösung und 0,15 ml Diphenylcarbazidlösung zu. Die Standardabweichung wurde zu 0,34% gefunden. Bei Mikroanalysen beschickt man das Absorptionsgefäß mit 2 ml n Natronlauge und verfährt weiter wie oben, nur verwendet man von allen Reagenzien nur etwa $^1/_3$ bis $^2/_5$ der oben angegebenen Mengen. Die Standardabweichung wurde zu 0,23% gefunden. — Die Halbmikrobestimmung von Jod erfordert 5 ml n Natronlauge, die nach der Verbrennung in einen 200 ml-ERLENMEYER-Kolben mit insgesamt 50 ml Wasser gespült wird. Man fügt 10 Tropfen Brom zu und schüttelt stark bis alles gelöst ist, läßt 2 min stehen und versetzt dann mit 3 ml (1 : 3) verdünnter Schwefelsäure. Nach 1 min gibt man 15 Tropfen konz. Ameisensäure und 10 ml 40%ige Natriumacetattrihydratlösung zu, schüttelt bis zur Entfärbung, versetzt mit 2 ml (1 : 3) verdünnter Schwefelsäure, nach dem Umrühren mit 3 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und titriert sofort mit 0,05 n Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator. Bei der Mikrojodbestimmung verwendet man 2 ml n Natronlauge zur Absorption, entsprechend geringere Mengen der anderen Zusätze und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung. Die Standardabweichung beträgt bei der Halbmikro- und Mikrobestimmung etwa 0,2%. H. FREYTAG.

Für die Serienbestimmung von organisch gebundenem Halogen verwenden S. J. PIRT und E. B. CHAIN[1] folgendes Prinzip: Die halogenhaltige Verbindung wird mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat verascht. Den Niederschlag sammelt man durch Zentrifugieren und löst ihn dann in Ammoniak im Falle von Chlor und Brom, oder in Cyankalium im Falle von Jod. Man reduziert mit Hydrazinhydrat bei Chlorid und Bromid oder mit Zinkpulver bei Jod und kann nun entweder den Niederschlag von metallischem Silber isolieren und nach Lösung in Salpetersäure potentometrisch titrieren oder man bestimmt das in Lösung befindliche Halogen-Ion nach bekannten Titrationsmethoden. Die Autoren bevorzugen die Diffusionsverfahren von CONWAY[2]. Man kann 1,5—15 m-Mole Halogen bestimmen. Das sind 0,1—0,6 mg Cl, 0,2—1,2 mg Brom oder 0,3—1,8 mg Jod. Eine Apparatur zur Reihenbestimmung und genaue Arbeitsvorschriften siehe im Original. K. HINSBERG.

Die Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen führen O. MIKL und J. PECH[3] nach dem Verfahren von E. VOTOČEK[4] durch, das sie wesentlich vereinfachten. Die ursprüngliche Methode sieht die Verbrennung der Substanz in einem kleinen Pt-Zylinder in einer mit Sauerstoff gefüllten 5 Liter-Flasche über destilliertem Wasser vor. Das entstandene Chlor-Ion wird in der Lösung mercurimetrisch titriert. Die Verf. verbrennen in einer mit 100 ml Wasser gefüllten 1 Liter-Flasche. Eine Einwaage von 100 mg wird in Filtrierpapier eingeschlagen und in ein Häkchen, das am Ende eines Supremaxröhrchens ausgezogen ist, eingeklemmt. Das Röhrchen wird am Gummistopfen befestigt. Das etwas mit Wasser befeuchtete Papier wird am äußersten Ende angezündet und rasch in die mit Sauerstoff gefüllte Flasche gesteckt. Die Verbrennung wird durch Neigen der Flasche so reguliert, daß Substanzverluste durch Abfallen von Teilchen vermieden werden. Enthält eine Substanz wenig Wasserstoff, so kann elementares Chlor gebildet werden. Zur Ver-

[1] Biochemic. J. **50**, 716 (1952). Istituto Superiore di Sanità, Roma.

[2] CONWAY, E. J.: Micro-diffusion Analysis and Volumetric Error, 2 nd ed. London-Crosby Lockwood.

[3] Chem. Listy **46**, 382 (1952) [Tschechisch]. Forsch.-Entwickl.-Inst. Leder, Gummi, plast. Material, Gottwaldow.

[4] Chem. Listy **16**, 248 (1922).

meidung dieses Verlustes setzt man stets ein Stückchen Paraffin der Analysensubstanz zu. Nach Verbrennung schüttelt man den Inhalt der Flasche und titriert nach 1 Std das Chlorid in der mit Salpetersäure versetzten Lösung. Die erhaltenen Werte stimmen mit den nach CARIUS oder PRINGSHEIM gewonnenen gut überein. Über die Möglichkeit, die Verbrennungsprodukte in 3%iger H_2O_2-Lösung zu absorbieren und so Schwefel und Chlor bestimmen zu können, soll später berichtet werden. H. FREYTAG.

Zur Bestimmung von ionogen gebundenem Chlor neben organischen Säurechloriden empfiehlt D. KLAMANN[1] die Titration mit Silbernitrat *in acetonischer Lösung*. Die Lösung wird bereitet, indem man gepulvertes Silbernitrat 1—2 Std mit der entsprechenden Menge Aceton unter Rückfluß kocht und nach dem Abkühlen filtriert. Man bewahrt die Lösung in einer mit der automatischen Bürette verbundenen Vorratsflasche auf. — Acetonische NH_4SCN-Lösung (zur Rücktitration) erhält man durch Auflösen der dem $AgNO_3$ äquivalenten Menge des Salzes in Aceton. Die Titerstellung der $AgNO_3$-Lösung erfolgt nach dem Versetzen mit Wasser mit wäßriger 0,01 n NH_4SCN-Lösung. Da sich Eisen(III)-ammoniumsulfat und Eisen(III)-sulfat in Aceton nur langsam lösen, löst man die Indicatoren zweckmäßig in einer der Maßflüssigkeiten oder benutzt ihre gesättigte Lösung in reinem Aceton zum Lösen der Einwaage. Die Endpunktbestimmung kann auch durch Tüpfeln auf Eisen(III)-ammoniumsulfatpapier erfolgen. Auch das Ausflocken des Silberhalogenides aus der trüben Lösung ist kennzeichnend für den Endpunkt. In Aceton suspendiertes Kaliumchromat oder Eosin in acetonischer Lösung eignen sich ebenfalls als Indicatoren. Die Titrationsergebnisse in acetonischer Lösung liegen bis zu 1% relativ zu hoch. — Zur Bestimmung des Gesamt-Säurechlorides dient die schon früher[2] angegebene Titration mit wäßriger $AgNO_3$-Lösung in der mit Pyridin und Wasser versetzten Probe. Freie organische Säure in den Säurechloriden wird durch Titration mit Lauge in der mit Pyridin verseiften Lösung gefunden. H. FREYTAG.

Die mikroanalytische Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen nach der Methode der katalytischen Verbrennung und nach den Methoden von CARIUS und von PARR machen A. STEYERMARK und MARION B. FAULKNER[3] zum Gegenstand statistischer Untersuchungen. Zur Bestimmung von Chlor erweisen sich alle drei Methoden als gleichwertig. Zur Brombestimmung sind nur die Methode nach CARIUS und die der katalytischen Verbrennung gleich geeignet. Die Brombestimmung nach PARR wird als ungenauer nicht empfohlen. R. LANG.

Die Methoden zur mikroanalytischen Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen, und zwar die Methode der katalytischen Verbrennung und die Methoden nach CARIUS und nach PARR ergeben auf Grund statistischer Untersuchungen von C. L. OGG[4] befriedigend übereinstimmende Schwefelwerte. Testsubstanzen waren Benzylisothioharnstoffhydrochlorid und Sulfanilamid. Nur in einem einzigen Fall gab die Methode nach PARR einen Überwert, der außerhalb der normalen Abweichungen lag. R. LANG.

[1] Mh. Chem. (Wien) **83**, 719 (1952). Techn. Hochschule Wien.

[2] F. DRAHOWZAL und D. KLAMANN: Mh. Chem. (Wien) **82**, 470 (1951).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 291 (1952). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, New Jersey (USA).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 305 (1952). East. Regional Res. Lab., Philadelphia 18, Pa.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Olefinische Doppelbindungen titrieren H. Boer und E. C. Kooyman[1] mit Ozon. Dieses Reagens ist im Gegensatz zu den bisher benutzten anderen Titriermitteln, wie Halogenen, Distickstofftetroxyd, Perbenzoesäure und katalytisch aktiviertem Wasserstoff, mit ihren in manchen Fällen störenden Nebenreaktionen allgemeiner anwendbar. Die neue Methode setzt die Herstellung eines konstanten Ozonstromes voraus, wozu ein von H. Boer[2] schon früher beschriebenes Gerät benutzt wird, das durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure Sauerstoff mit 12,5% Ozon entwickelt. Gemessen wird die Reaktionszeit. Das Ende der Ozonaddition an die Doppelbindungen erkennt man entweder an der Entfärbung eines

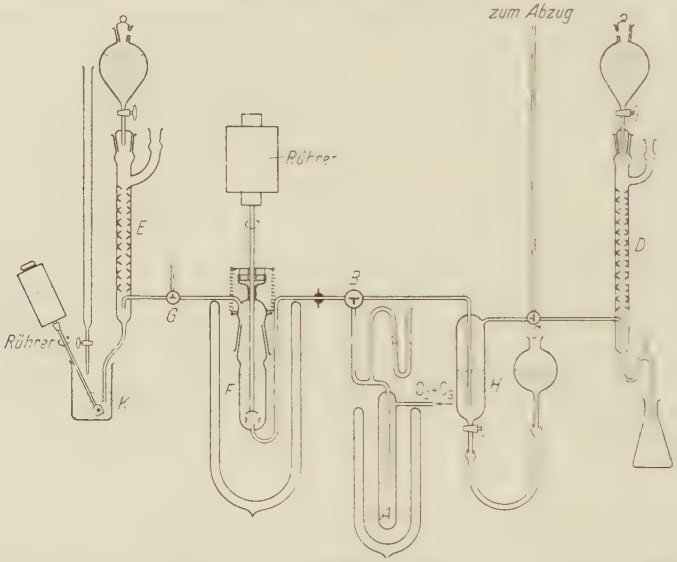


Abb. 1. Apparatur zur Titration von Doppelbindungen mit Ozon nach Boer und Kooyman.

Indicators oder ermittelt es graphisch aus der jodometrisch bestimmten Zunahme des Ozongehaltes in einer dem Reaktionsgefäß nachgeschalteten Vorlage. Apparatur siehe Abb. 1.

Ausführung der Bestimmung. Das in A durch eine Kältemischung aus Kohlensäureschnee in Alkohol von Feuchtigkeit befreite Ozon-Sauerstoff-Gemisch trifft auf den Dreiweghahn B, von wo es zunächst durch den Druckregler H (gefüllt mit 30%iger Kochsalzlösung) über einen zweiten Dreiweghahn zur Messung des Ozongehaltes genau 5 min durch die mit 1%iger Kaliumjodidlösung berieselte Vigreux-Kolonne D entweicht (vor Beginn der Messung wird das Gasgemisch durch C zum Abzug abgeführt). Nach Drehen von B strömt das Ozon in das auf — 40° C gekühlte Reaktionsgefäß F, das etwa 4 Millimol der olefinischen Substanz in 14 ml Chloroform + 1 ml Indicatorlösung (Cerolin Echtblau R oder Sudanrot 7 B oder Bordeaux Organol M oder Ecarlate Organol zu 0,5—1‰ in Chloroform) enthält. Ein glockenförmiger Rührer mit 1200 U/min mischt Flüssigkeit und Gas. Danach entweicht der Gasstrom durch den Dreiweghahn G entweder sofort ins Freie, nämlich dann, wenn man die Zeit bis zur Entfärbung des Indicators stoppt, oder er steigt durch

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 550 (1951). Koninkl. Shell-Lab., Amsterdam.
[2] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 217 (1948).

die mit 0,5%iger Kaliumjodidlösung berieselte zweite VIGREUX-Kolonne E. Die Lösung fließt aus E in das verdünnte Schwefelsäure und Stärkelösung enthaltende Becherglas K. Sobald durch Blaufärbung in K angezeigt wird, daß infolge Beendigung der Umsetzung in F Ozon übrigbleibt, titriert man in K in Abständen von $^1/_2$ min mehrmals das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung und ermittelt auf graphischem Wege (Zeit gegen Thiosulfatverbrauch) den zeitlichen Endpunkt der Reaktion in F. Von der Reaktionszeit ist die empirisch zu ermittelnde kurze Zeit (etwa 0,5 min) abzuziehen, die zwischen dem wirklichen Reaktionsende in F und dem ersten Auftreten einer Blaufärbung in K verstreicht. Bezeichnet man mit a den Verbrauch an 0,01 n Thiosulfat zum Titrieren des beim Vorversuch in D während genau 5 min ausgeschiedenen Jods, mit b die Substanzeinwaage in Milligramm und mit t die Reaktionsdauer in Minuten beim Hauptversuch (meist rund 20 min), dann errechnet sich die „Bromzahl" der Substanz zu $160 \cdot a \cdot t/b$. — Die Methode gibt auf rund 1% reproduzierbare Werte. Störungen treten nur bei hochkondensierten aromatischen Verbindungen sowie bei Thioalkoholen und Thioäthern, nicht jedoch bei Aldehyden auf. F. NEUMANN.

Zur quantitativen Bestimmung von Benzylalkohol wurde von M. KAUFMAN[1] eine turbidimetrische Methode ausgearbeitet. Sie beruht auf der Polymerisation des Benzylalkohols in seiner wäßrigen Lösung durch konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme zu einer weißen kolloiden Suspension, deren Lichtdurchlässigkeit bei ungefähr 410 mμ gemessen wird. Zur Erlangung reproduzierbarer Resultate müssen alle Versuchsbedingungen genau gleichgehalten werden. — *Aufstellung der Eichkurve.* Von wäßrigen Lösungen, die 1—5 ml Benzylalkohol im Liter enthalten, verdünnt man je 5 ml auf 100 ml und gibt davon je 5 ml in Colorimeterröhren. Man versetzt hier mit 5 ml konz. Schwefelsäure, verrührt, stellt die Röhren in ein teilweise mit kochendem Wasser gefülltes Becherglas und beläßt darin genau 10 min. Dann läßt man in den Becher kaltes Wasser einlaufen und kühlt 5 min lang ab. Zur Entfernung von Luftbläschen und Aufnahme der Kondenströpfchen rührt man mit einem Glasstab um und ermittelt hierauf die Durchlässigkeit gegen destilliertes Wasser. — Die zu untersuchenden Proben müssen soweit verdünnt werden, daß ihr Gehalt an Benzylalkohol in den Bereich der Eichkurve fällt. Die verdünnten Lösungen müssen vollkommen klar sein. Die aus der Eichkurve abgelesenen Werte sind mit einem die Verdünnung berücksichtigenden Faktor zu multiplizieren, um den Benzylalkoholgehalt der Probe zu erhalten. Nachstehend sei eine Zusammenstellung der Faktoren gegeben:

Konzentrationsbereich der Probe in ml/l	Verdünnung zu 1 Liter	Faktor
0 — 0,10	unverdünnt	0,05
0,10— 0,40	500 ml	0,10
0,40— 1,0	200 ml	0,25
1,0 — 4,0	50 ml	1,0
4,0 — 10	20 ml	2,5
10 — 40	5 ml	10
40 — 100	2 ml	25
100 — 400	0,50 ml	100
400 —1000	0,20 ml	250

[1] Analyt. Chemistry **24**, 683 (1952). Consolidated Film Industries, Fort Lee, N. J. (USA).

Mengen von mehr als 0,10 ml Benzylalkohol im Liter lassen sich auf etwa ± 3% genau bestimmen. Na_2SO_3, NaOH, Na_2CO_3, NaCl, KBr, Na-hexametaphosphat, Benzaldehyd stören nicht. H. Freytag.

Zur Analyse von Carbonsäuregemischen kann nach Untersuchungen von J. D. Roberts u. Mitarb.[1] die Messung der Geschwindigkeit der Reaktionen mit Diphenyldiazomethan dienen. Die Messung ist auf spektrophotometrischem Wege einfach durchzuführen. Das Verfahren erfordert nur kleine Substanzmengen und es sind sehr verschiedene Lösungsmittel für die Untersuchung geeignet. Die Carbonsäuren zeigen häufig große Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten, z. B. reagiert p-Nitrobenzoesäure in Äthylalkohol bei 30° C etwa 25mal rascher als p-Aminobenzoesäure. Es bestehen allerdings auch gewisse, von der Art des Lösungsmittels abhängige Nachteile. In Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol ist die augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit streng proportional der ersten Potenz der Konzentrationen an Säure und Diazoverbindung. Da aber Folgereaktionen eintreten, gilt nicht die integrierte Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion zweiter Ordnung. In sauerstofffreien Lösungsmitteln wie Benzol unterbleiben die Folgereaktionen, es besteht also eine stöchiometrische Beziehung zwischen Säure und Diazoverbindung, dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wahrscheinlich infolge Assoziation der Säuremoleküle, nicht proportional der Säurekonzentration. J. D. Roberts und C. McG. Regan[2] geben nun in einer neuen Mitteilung Arbeitsweisen an, um diese Schwierigkeiten teils rechnerisch, teils graphisch zu überwinden.
H. Freytag.

Die Analyse eines Gemisches von Malein- und Phthalsäure kann nach I. I. Ioffe[3] mit befriedigendem Ergebnis auf Grund der Tatsache durchgeführt werden, daß Maleinsäure durch einen Permanganatüberschuß in der Kälte in stark saurer Lösung oxydiert wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $C_4H_4O_4 + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,CO_2 + CO + 2\,Mn^{++} + 5\,H_2O$. Phthalsäure reduziert unter diesen Bedingungen Permanganat nicht. — Man säuert 25 ml Lösung (etwa 0,01 mol. in bezug auf Maleinsäure) mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure an und gibt 20 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zu. Nach 2—3 min versetzt man mit 0,5 g KJ und titriert den Permanganatüberschuß mit 0,1 n Thiosulfatlösung in Gegenwart von Stärke zurück. Der Maleinsäuregehalt wird nach obiger Gleichung berechnet. Der Phthalsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz zwischen der durch Titration mit 0,1 n Natronlauge ermittelten Gesamtacidität der Lösung und dem Maleinsäuregehalt. Der relative Fehler beträgt 1%. A. Trofimow.

Eine Gehaltsbestimmung von Tyrosin kann nach Untersuchungen von Y. Rusconi, D. Monnier und P.-E. Wenger[4] auf sein Verhalten gegen Salpetersäure gegründet werden. Das Studium der Umsetzung mit Salpetersäure wechselnder Konzentration (0,1 n bis 14,8 n HNO_3) ergibt, daß bei Angriff von 0,4 n und stärkerer Säure die Seitenkette zu Oxalsäure oxydiert wird, während der aromatische Ring Gemische von Nitrierungsprodukten liefert. Diese sind nach Ausäthern des Re-

[1] Roberts, J. D., und W. Watanabe: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4869 (1950); J. D. Roberts, W. Watanabe und R. E. McMahon: J. Amer. chem. Soc. **73**, 760, 2521 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 360 (1952). Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass. (USA).

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1252 (1950) [Russisch]. Wissensch. Forsch.-Inst. für organ. Zwischenprodukte u. Farbstoffe.

[4] Helvet. chim. Acta **34**, 1943 (1951). Univ. Genf.

aktionsgemisches. Eindampfen zur Trockne, Aufnahme in Wasser, Neutralisation der Lösung mit konz. KOH-Lösung gegen Lackmus und Pufferung auf p_H 5 (mittels 10,3 ml 0,2 m sek. Natriumphosphat + 9,7 ml 0,1 m Citronensäure) *polarographisch bestimmbar*. Verf. geben eine Eichkurve für 25—600 mg Tyrosin im Liter, die mit 0,6 n Salpetersäure 2 Std auf dem Wasserbade nitriert wurden. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Tyrosins, die Stromstufen sind der Tyrosinkonzentration proportional. Die Polarogramme der nach Ausätherung verbleibenden wäßrigen Lösungen zeigen zwei Reduktionssprünge, von denen der zweite der entstandenen Oxalsäure zuzuordnen ist. Jedoch erlaubten die bei dieser Nitrierung erhaltenen Werte wegen erheblicher Streuung nicht die Aufstellung einer Eichkurve. Bessere Aussicht auf Erfolg hat die Nitrierung mit stark verdünnter (0,1 n) Salpetersäure; hierbei tritt keine Spaltung der Tyrosinmolekel ein, es bilden sich keine ätherlöslichen Produkte und die wäßrige Reaktionslösung ist gut polarographierbar. (Über Einzelheiten berichtet eine kommende Arbeit.)

Die polarographische Methode erlaubt die Bestimmung von Tyrosin in Konzentrationen von 25—300 mg/l mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5 \times 10^{-4}$. Bei Steigerung der Empfindlichkeit der Strommessung ist eine Bestimmung von 5 mg/l noch gut möglich. Störend wirkt hierbei jedoch die Gegenwart von Tryptophan. — Die bei der Nitrierung erhaltenen ätherischen Auszüge sind intensiv gelb gefärbt, am intensivsten die mit 0,6 n HNO_3 erhaltenen, die sich zu einer *empfindlichen colorimetrischen Bestimmung* von Tyrosin eignen. Die Methode ist recht empfindlich, wird jedoch durch viele organischen Substanzen aus biologischen Extrakten erheblich gestört und so zu exakter analytischer Erfassung von Tyrosin in diesen Materialien ungeeignet. G. Peukert.

Freie Aminosäuren bestimmt W. B. McConnel[1] mikrochemisch durch die bekannte Umsetzung von Aminosäuren mit Ninhydrin, wobei sich Kohlensäure entwickelt, die nach Absorption in Natronlauge titrimetrisch bestimmt wird. Als Reaktionsgefäß dient ein dem Mikrodiffusionsgefäß von Conway ähnliches Glaskölbchen mit ebenem Boden, auf den in der Mitte ein Glasschälchen zur Aufnahme der Natronlauge aufgekittet ist. Der kurze Kolbenhals wird durch einen Schliffstopfen mit Hahn verschlossen. Man bringt eine 0,02—0,1 mg N in Form von freien Aminosäuren enthaltende Substanzmenge in das Kölbchen außerhalb des Schälchens und fügt etwa 0,8 ml Ninhydrinpufferlösung hinzu (2,5 g Ninhydrin und 2,5 g einer feingepulverten Mischung von 10 g krist. Trinatriumcitrat und 93 g krist. Citronensäure werden in 100 ml carbonatfreiem Wasser gelöst; p_H etwa 2,5). In das Glasschälchen füllt man 0,2 ml einer carbonatfreien 0,1 n Natronlauge, die in 100 ml 10 ml 0,1%ige alkoholische Thymolphthaleinlösung und außerdem Kochsalz in einer Konzentration von 0,25 n enthält. Der Kochsalzzusatz soll die Ionenkonzentration der Absorptionslösung an die der äußeren Reaktionsmischung möglichst angleichen, um ein Hin- oder Herdestillieren von Wasser bei der folgenden Erwärmung weitgehend auszuschalten. Das Kölbchen wird nach schwachem Evakuieren um 21 cm Quecksilber unter den Atmosphärendruck 1 Stunde lang in ein Luftbad von 85° C gestellt. Nach dem Abkühlen fällt man in der Absorptionslösung das Carbonat durch Hinzugeben von 3 Tropfen 0,2 n Bariumchloridlösung und titriert das unverbrauchte Natriumhydroxyd mit 0,1 n Salzsäure, wobei man am besten mit einem kleinen Magnetrührer rührt. Nebenher läßt man einen Blindversuch ohne Aminosäuren laufen. — Ein etwaiger Carbonatgehalt in der Analysenprobe muß vorher durch Erwärmen mit Säure entfernt werden. Auch Acetate stören durch Hinüberdiffundieren von Essigsäure erheblich, Chloride erst in höheren Konzentrationen. — Testversuche mit reinen Aminosäuren (*Leucin, Alanin,*

[1] Canad. J. Chem. **30**, 522 (1922). Nat. Res. Counc., Saskatoon, Sask.

Glutaminsäure, Arginin, Valin) ergaben ausgezeichnete Werte. Bei Glycin muß die Reaktionszeit bei 85° C auf mehrere Stunden ausgedehnt werden. Bei Tryptophan, Asparaginsäure, Cystin sind die Ergebnisse weniger befriedigend.

F. Neumann.

Die colorimetrische Bestimmung der Aminosäuren mit Hilfe der Ninhydrin-Reaktion wurde von A. M. Smith und A. H. Agiza[1] erneut untersucht. Die Untersuchungen bestätigen die bereits bekannte Tatsache, daß die Bestimmung des *Gesamt*-Aminostickstoffs in Mischungen der Eiweißhydrolysate wegen der mit den einzelnen Aminosäuren wechselnden Farbtiefe nur ungenau möglich ist. Jedoch gelingt die Bestimmung der durch Absorption und Elution getrennten *einzelnen* Aminosäuren einwandfrei. Die Eichkurven für jede Aminosäure sind im Bereich 5 –25 μg Amino-N streng linear. So ermöglicht das Verfahren die Submikrobestimmung aller Aminosäuren, die aus einem Tropfen Proteinhydrolysat durch zweidimensionale Papierchromatographie getrennt wurden. — Zur Verwendung gelangen eine Lösung von 550 mg Ninhydrin in 100 ml Citratpuffer und eine Lösung von 550 mg Zinn(II)-chlorid in 250 ml Citratpuffer, die zur Vermeidung von Oxydation mit wassergesättigtem n-Butanol überdeckt gehalten und alle 5 Tage erneuert werden muß.

Die Citratpufferlösung bereitet man aus 21,008 g Citronensäure in 200 ml Wasser und 200 ml n NaOH-Lösung; die auf 500 ml aufgefüllte Mischung wird durch Zusatz von 15—20 ml n-Butanol vor Schimmel geschützt. Zum Besprühen der Papierchromatogramme dient eine Lösung von 100 mg Ninhydrin in 100 ml mit Wasser gesättigtem Butanol. 1—2 ml Aminosäurelösung (mit 5 – 20 μg Amino-N) werden wenn nötig mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und nach Zusatz von 1—2 ml Puffer und 1 – 2 ml Ninhydrinpufferlösung auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von 1 ml Zinn(II)-chloridlösung wird unter 15 min langem Erhitzen die anfangs rote Lösung blau. Nach 10 min Kühlung im Dunkeln wird mit gesättigter Kochsalzlösung auf 100 ml aufgefüllt und nach Extraktion mit etwa 5 ml Butanol die alkoholische Schicht colorimetriert (Gelbfilter mit Max. bei 570 mμ; für Prolin und Oxyprolin Violettfilter Max. 460 mμ). Die mit Cystein und Cystin auftretenden Schwierigkeiten werden durch Oxydation der phenolphthaleinalkalischen Lösung mit 1 Tropfen verdünnter Bromlösung zu Cysteinsäure beseitigt; diese ist wie die anderen Aminosäuren bestimmbar.

Von 23 nach diesem Verfahren geprüften Aminosäuren geben Verf. die folgenden Werte für die Farbtiefen (für 15 μg Amino-N) an: Relative Farbtiefe für Glycin, Leucin, Isoleucin, Norleucin 100; für Serin 96; für Phenylalanin, Cystein 93; für Lysin 90; für Glutaminsäure, Tyrosin, Tryptophan 89; für Arginin, Histidin, Methionin 88; für Asparaginsäure, Ornithin 86; für Alanin 85; für Threonin, Valin, Norvalin 81; für Cystin 79. [Die für Prolin (58) und Oxyprolin (57) erhaltenen Zahlen können wegen der völlig verschiedenen (gelben) Farbe nicht direkt verglichen werden.] – Diese Zahlen differieren für einzelne Säuren erheblich von denen, die S. Moore und W. H. Stein[2] oder L. Fowden[3] angeben. Diese Autoren arbeiteten allerdings unter etwas anderen Bedingungen. — Smith und Agiza trennen natürliche und künstliche Aminosäuregemische in zweidimensionalen Chromatogrammen an Whatman-Papier Nr. 54 mittels Phenol + 0,2 n-Ameisensäure in Ammoniakatmosphäre, darauf mit Butanol-Essigsäure-Glycerin-Wasser (83:2,5:2,5:12) in Leuchtgas-Cyanwasserstoff-Atmosphäre. Bei Zusatzversuchen der einzelnen Aminosäuren schwanken die erhaltenen Zahlen zwischen 91% (Arginin, Lysin) und 105% (Prolin).

G. Peukert.

[1] Analyst. (London) **76**, 623 (1951). Edinburgh, a. East Scotl. Coll. of Agriculture.
[2] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 206, 209 (1952).
[3] Biochem. J. **48**, 327 (1951); vgl. diese Z. **136**, 365 (1952).

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur Bestimmung von Alkohol und Äthyläther nebeneinander in der Luft und in biologischen Flüssigkeiten benutzen R. Fabre, R. Truhaut und P. Chéramy[1, 2] die Tatsache, daß durch Kaliumdichromat in verdünnter salpetersaurer Lösung nur Alkohol, in stark schwefelsaurer Lösung dagegen auch Äther zu Essigsäure oxydiert werden. Das Reagens ist eine Lösung von 4,90 g $K_2Cr_2O_7$ in 1000 ml Salpetersäure (nach [1] D = 1,33, nach [2] D = 1,39), die zur Alkoholoxydation mit dem gleichen Volumen Wasser, zur Ätheroxydation mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure gemischt wird. *Die zu untersuchende Luft* passiert mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/min zwei mit Glasfritten versehene Waschflaschen, die je 10 ml der beiden Oxydationsgemische enthalten. Wenn sich die Farbe der Lösungen zu verändern beginnt, läßt man 30 min stehen, verdünnt dann mit etwa 150 ml Wasser und bestimmt den Dichromatüberschuß in der Lösung jodometrisch. — *Biologische Objekte (Gewebe, Blut usw.)* werden mit dem 5fachen Volumen eisgekühlter gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt und 30 min bis 1 Std im Eisschrank belassen. Dann bringt man quantitativ in ein Gefäß, das ein mit Glasfritte versehenes Einleitungsrohr besitzt, taucht das Gefäß in siedendes Wasser und leitet 2 Std lang Luft durch. Die Bestimmung des Chromatüberschusses in den Absorptionsgefäßen erfolgt wie angegeben. — 1 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht 1,15 mg Äthylalkohol bzw. 0,9256 mg Äthyläther. Bei Zusatzversuchen wurden die angewandten Mengen Alkohol und Äther mit geringen Abweichungen wiedergefunden.

A. Kurtenacker.

Über die Wasserbestimmung mit Hilfe der DK-Methode, d. h. durch Messung der Dielektrizitätskonstante mittels des Dekameters berichtet K. E. Slevogt[3]. Diese Schnellwasserbestimmung wird bei *Stärkeprodukten* nach 2 Verfahren, nach der direkten und nach der Dioxan-Methode vorgenommen; die direkte Methode ist unspezifisch und an Hand einer besonderen, für jede Substanzart mittels einer anderen Analysenmethode zu ermittelnden Eichkurve durchzuführen. Bei der 2. Methode wird dem Untersuchungsmaterial das Wasser mittels Dioxan, dessen Hygroskopizität durch Versetzen mit Eisessig, Glykol, Gerbsäure u. a. erhöht werden kann, entzogen und der Wassergehalt dieser Lösung mit dem Dekameter gemessen. Die Methode ist unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen spezifisch, für Laboratoriumsuntersuchungen besonders geeignet; es ist nur eine einmalige Eichung durch Dioxan mit bekanntem Wassergehalt notwendig. Reichard.

Stahl. Eisen. *Ein vereinfachter CO_2-Absorber für die gasvolumetrische Kohlenstoffbestimmung* wird von A. A. Nizovcev[4] beschrieben. Er besteht, wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, aus den ineinander angeordneten Gefäßen 1 und 2 und dem Gaseinleitungsrohr 7, das bei 3 mit Gefäß 2 verschmolzen ist. In der Verengung des Einleitungsrohres bei 4 ist die Erweiterung des oben und unten offenen Rohres 5 eingeschliffen, das unten bei 6 eine Führung besitzt. Das Gefäß 2 ist unten offen und steht hier auf 3 Füßchen. Die Lauge läßt man in den Absorber durch den

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **232**, 2266 (1951). Lab. de Toxicol., Fac. de Pharm., Paris.

[2] Ann. pharmac. franç. **9**, 408 (1951).

[3] Stärke **4**, 117 (1952).

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 879 (1950) [Russisch].

Hals 9 einfließen, so daß sie das Gefäß 2 bis zum Ventil 10 füllt. Bei der Kohlenstoffbestimmung leitet man das in der Gasbürette gesammelte Gas durch Rohr 7 ein, wobei sich das Ventil 10 öffnet. Das Gas durchströmt das Rohr 5, perlt durch die Lauge und sammelt sich in Gefäß 2 unterhalb des Ventils 4. Die Lauge sinkt in Gefäß 2 und steigt in Gefäß 1. Nach vollzogener CO_2-Absorption leitet man das Restgas in bekannter Weise in die Bürette zurück. Das Ventil 4 ist kugelförmig, der Schliff am oberen Teil des Ventils 10 ist stumpfwinklig kegelförmig. Im Original ist noch eine zusätzliche Vorrichtung beschrieben, durch die eine automatische Arbeitsweise des Absorbers erreicht wird.

A. Trofimow.

Abb. 1.
CO_2-Absorber nach Nizovcev.

Zur Isolierung und Bestimmung der Metallcarbide von hochlegierten Stählen benutzt R. Pemberton[1] das elektrolytische Verfahren. Die in Stabform (15 cm Länge, 18 mm Durchmesser) gebrachte, oberflächlich glatt geschmirgelte Stahlprobe wird gewogen und als Anode S (Abb. 2) in die Elektrolysenzelle eingehängt. Als Elektrolyt (E) dient eine filtrierte Lösung, die im Liter 450 g Citronensäure, 300 g Kaliumjodid und 60 ml Salzsäure (D 1,16) enthält. Während der Elektrolyse wird durch B ein aus fester Kohlensäure C entwickelter langsamer CO_2-Strom eingeleitet, um über der Flüssigkeit eine inerte Atmosphäre zu erzeugen und die Flüssigkeit gleichzeitig durchzurühren. In der porösen Zelle P befindet sich die Platinkathode K. Die Wasserkühlung W reguliert man so, daß die optimale Temperatur von 25° C in E aufrechterhalten wird. Man elektrolysiert, bis etwa 10 g von der Stahlprobe in Lösung gegangen sind, wozu etwa 10 Amperestunden erforderlich sind. Die

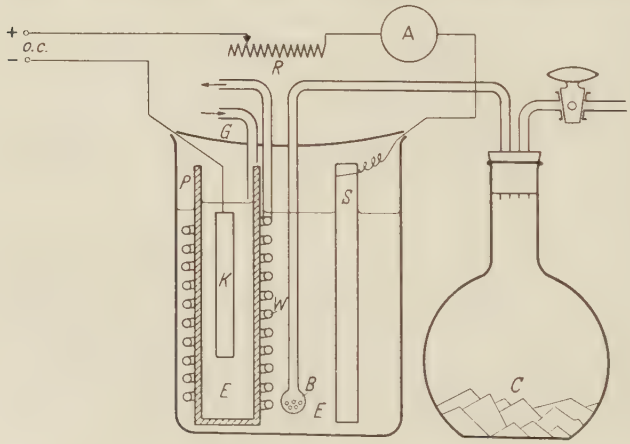


Abb. 2. Apparat zur elektrolytischen Trennung der Carbide aus Stahl nach Pemberton.

[1] Analyst (London) **77**, 287 (1952). Brown-Firth Res. Lab., Sheffield.

abgeschiedenen Carbide, die sich leicht von der Anode abbürsten lassen, werden auf einem Filter gesammelt, 3—4 mal mit der im Verhältnis 1:200 verdünnten Elektrolytlösung, dann 3 mal mit Wasser, je 1 mal mit Alkohol und Äther gewaschen, kurz bei etwa 65° C getrocknet und gewogen. Die gereinigte Anode wird ebenfalls zurückgewogen. Man berechnet den Prozentgehalt an Gesamtcarbiden, der meist in der Großenordnung von etwa 1% liegt (0,1 g aus 10 g Stahl). Zur Kohlenstoffbestimmung in den Carbiden verbrennt man 5—10 mg der Carbide im Sauerstoffstrom, absorbiert das mit Chromsäure von SO_2 befreite Kohlendioxyd in NaOH-Asbest und wägt. Für die weiteren Bestimmungen bringt man den Hauptteil der Carbide durch Behandeln mit Schwefelsäure-Salpetersäure und Aufschluß der Rückstandes mit Kaliumpyrosulfat in Lösung und verdünnt die Lösung zu einer Konzentration von etwa 1 mg Carbid je ml. In Anteilen dieser Stammlösung werden Mn, Cr, V, Mo, W, Fe, Ti, Nb, eventuell Li, Ni, N nach bekannter, im Original genau beschriebenen Mikroverfahren maßanalytisch oder colorimetrisch (Nb und Si gravimetrisch) bestimmt. W. Gottwald.

Zur photocolorimetrischen Siliciumbestimmung in Stahl als Molybdänblau verwendet V. I. Žuravskaja[1] Mohrsches Salz statt $SnCl_2$ als Reduktionsmittel. Man löst 0,2 g Stahl unter Erwärmen in 10 ml Salpetersäure (1:3), überführt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. 10 ml Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 4—5 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt und zur Bildung des gelben Siliciummolybdatkomplexes 1—2 min geschüttelt. Nach Zugabe von 10 ml Schwefelsäure (1:3) wird die Lösung mit Mohrscher Salzlösung bis zur Marke verdünnt und colorimetriert. Zur Herstellung der Mohrschen Salzlösung löst man 40 g Salz in 500—600 ml kaltem Wasser, filtriert in einen 1 Liter-Meßkolben, säuert mit 100 ml Schwefelsäure (1,84) an und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Die Berechnung des Si-Gehaltes erfolgt an Hand einer Eichkurve. Stickstoffoxyde stören die Bestimmung nicht. Bei mehr als 1% Si im Stahl werden statt 10 ml Lösung, 5 ml angewandt.

Zur Manganbestimmung in Gußeisen und Stahl kann nach M. V. Charitonova[2] Mennige statt Bleidioxyd dienen. Der entstandene dunkle PbO_2-Niederschlag setzt sich sehr langsam ab. Das Absetzen kann aber durch Zugabe hinreichender Mengen $PbSO_4$- oder $BaSO_4$-Suspension so beschleunigt werden, daß eine Klärung der Flüssigkeit schon nach 4 min erreicht wird. — Man löst 0,25 g Probe in 30 bis 40 ml Salpetersäure, gibt dann vorsichtig in kleinen Mengen 2 g Mennige zu, kocht auf, überführt das Gemisch in einen 20—30 ml Bleisulfatsuspension enthaltenden 100 ml-Meßkolben, verdünnt bis zur Marke und läßt im Dunkeln absetzen. Danach werden 50 ml der klaren Lösung mit arseniger Säure bis zur Entfärbung titriert. Der Titer der Arsenigsaurelösung wird mit Standardproben festgestellt. Die nach der neuen Methode erhaltenen Resultate stimmen mit den Ergebnissen der Persulfatmethode gut überein. — Bei einem Mangangehalt von 0,30—0,20% arbeitet man mit einer Einwaage von 4 g. Die in Salpetersäure unlöslichen Chromstähle werden in einem Salzsäure-Salpetersäuregemisch gelöst, die Lösung wird zur Entfernung von Chlor eingedampft und der Rückstand dann mit Salpetersäure wie oben behandelt.

Ein photoelektrisches Verfahren zur Halbmikrobestimmung von Titan in säurefestem Stahl gründet A. I. Kokorin[3] auf die Reduktion von Silicomolybdat

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 873 (1950) [Russisch]. Liebknecht-Werk, Dnjepropetrowsk.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 876 (1950) [Russisch].

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 777 (1950) [Russisch].

durch dreiwertiges Titan zu Molybdänblau. Auf diese Weise können noch 0,04—0,24 mg Titan in 5 ml Lösung bestimmt werden. — Man erwärmt 0,04—0,05 g Stahlpulver mit 1,5 ml Schwefelsäure (1:4) auf dem Wasserbad, gibt zum Schluß 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure zur Oxydation und Zersetzung von Carbiden zu und erhitzt auf dem Luftbad bis zum Aufhören der Stickoxydbildung. Nach dem Abkühlen löst man den Rückstand in 4—5 ml Wasser. Zur elektrolytischen Entfernung des Eisens und anderer Metalle gibt man in einen Elektrolysentrichter 3 ml Quecksilber, filtriert die erhaltene Lösung hinein, fügt 1 ml gesättigte Sodalösung zu und verdünnt auf 15 ml. Nach Einführen der spiralförmigen Platinelektrode auf eine Entfernung von 0,5 cm über dem Quecksilberspiegel wird bei 6—7 V und 1,5—2,5 Amp. elektrolysiert. Nach vollständiger Abscheidung des Eisens (25—30 min) wird die Elektrolyse noch 5—10 min fortgesetzt. Dann läßt man ohne Unterbrechung des Stromes das Quecksilber durch den Hahn bis auf einige Tropfen ab, filtriert die wäßrige Flüssigkeit in eine Porzellanschale und wäscht den Trichter und das Quecksilber mit Wasser. Die Lösung wird auf 1,5—2 ml eingeengt. Die Reduktion von Titan erfolgt mit Zinkamalgam in einem graduierten 5 ml-Scheidetrichter, der durch kurzen Gummischlauch mit einer 1 ml fassenden Vorlage zur Aufnahme des Amalgams verbunden ist. Man füllt die Vorlage und das Gummirohr zunächst mit destilliertem Wasser und füllt auf bis zum geöffneten Hahn. Man schließt den Hahn, bringt in das Gerät 0,75 ml Zinkamalgam, die eingeengte Analysenlösung, 0,5 ml 4 n Schwefelsäure und etwa 20 mg krist. Natriumcarbonat zur Verdrängung der Luft. Man schüttelt die Vorrichtung 5 min, läßt nach beendeter Reduktion das Zinkamalgam in die Vorlage laufen, gibt zu der Lösung 3 Tropfen Siliciummolybdatlösung, schüttelt gut durch und verdünnt bis zur Marke. Die Messung der Farbintensität erfolgt in 2 ml-Küvetten in einem Mikrophotocolorimeter mit Silbersulfidphotoelementen mit gelbem Lichtfilter und einem Galvanometer mit einem Widerstand von 785 Ohm und Empfindlichkeit von $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ Amp. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve. Der relative Versuchsfehler beträgt —1,25 bis —3,4%. — *Siliciummolybdatlösung.* Man gibt zu 0,5 ml Natriumsilicatlösung (2 mg Si in 1 ml), 2 ml 10%ige Ammoniummolybdatlösung und tropfenweise 0,65 ml 4 n Schwefelsäure. Das Reagens kann nach 15 min verwendet werden.

Die photocolorimetrische Bestimmung des gesamten, freien und gebundenen Titans in rostfreien Stählen nach E. I. Grenberg und M. A. Genis[1] erfolgt ohne Anwendung der Kupferrontrennung. Die Methode gibt zuverlässige Resultate und ist schneller ausgeführt als die Kupferron-colorimetrische Methode. — *Bestimmung des gesamten Titans.* Man löst 0,5 g Stahl unter Erwärmen in einem Gemisch von 25 ml Wasser, 13 ml Schwefelsäure (1,84) und 10 ml Phosphorsäure (1:4) und oxydiert Eisen durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure (1:3). Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben filtriert, das Filter mit heißem Wasser gewaschen und im Platintiegel verbrannt. Der Rückstand wird mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, die Schmelze mit Schwefelsäure (1:9) ausgezogen und dre Auszug mit dem Filtrat vereint. Man verdünnt bis zur Marke und überführt je 20 ml Lösung in zwei 50 ml-Meßkolben. In den einen Kolben gibt man 5—6 Tropfen H_2O_2, verdünnt bis zur Marke und mißt nach 5 min. Der Inhalt des anderen Kolben wird ebenfalls bis zur Marke verdünnt und gemessen. Aus der Differenz ergibt sich an Hand der Eichkurve der Titangehalt. — *Bestimmung des gebundenen und freien Titans.* Man löst 0,5 g Stahl in 90 ml Schwefelsäure (1:6), erwärmt bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung, filtriert und wäscht den Niederschlag des gebundenen Titans 8—10mal mit heißem Wasser und hebt das Filtrat zur Bestimmung des freien

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 781 (1950) [Russisch].

Titans auf. Das Filter mit dem Niederschlag wird im Platintiegel geglüht und mit 2—3 g $K_2S_2O_7$ geschmolzen. Die Schmelze wird mit 20—25 ml Schwefelsäure (1:9) ausgezogen, der Auszug in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit 10 ml Phosphorsäure (1:4) versetzt und photometriert. Danach werden 3—5 Tropfen H_2O_2 zugegeben und nach 5 min wieder photometriert. Die Differenz gibt aus der Eichkurve den Gehalt an gebundenem Titan. — Zur Bestimmung von freiem Titan wird das Filtrat durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure (1:3) oxydiert, 3—4 min gekocht, mit 10 ml Phosphorsäure (1:4) versetzt, in einen 100 ml-Meßkolben überführt und weiter verfahren wie bei der Bestimmung vom Gesamttitan. Bei der Colorimetrierung wird ein blaues Lichtfilter verwendet.

A. Trofimow.

Die colorimetrische Kupferbestimmung in Stählen mit Rubeanwasserstoffsäure wurde von A. Lemoine[1] neuerlich untersucht. Er empfiehlt folgende Arbeitsweise[2]: Man löst 0,5 g Stahlspäne im 100 ml-Meßkolben mit 10 ml Salpetersäure (1:3), versetzt nach Verkochen der Stickoxyde und Abkühlen mit 10 ml 50%iger Citronensaurelösung und neutralisiert mit Ammoniak (D 0,90) bis zur schwachen Grünfarbung der Lösung bzw. Blaufärbung von Lackmuspapier. Nach Zusatz von 20 ml Pufferlösung (65,3 g Natriumacetat und 211 g Eisessig auf 1000 ml) und 20 ml 0,5%iger Gummi arabicumlösung wird zur Marke aufgefüllt. Man überführt 50 ml der Lösung in einen anderen 100 ml-Meßkolben, gibt in einen Kolben 20 ml Reagenslösung (0,1 g Rubeanwasserstoffsäure wird in 20 ml Äthylalkohol gelöst und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt), füllt dann beide Kolben mit Wasser bis zur Marke auf und mißt nach 30 min die Extinktion der mit Reagens versetzten Lösung gegen die reagensfreie Lösung bei 610 mμ in 50 mm-Küvetten. Der Kupfergehalt ist einer Eichkurve zu entnehmen, die mit Eisenlösung (10 ml = 0,5 g Fe) unter Zusatz steigender Mengen Kupfertestlösung (1 ml 0,1 mg Cu) nach der beschriebenen Arbeitsweise aufgestellt worden ist. Die Methode eignet sich für die normalen Gehalte von 0,0—0,25% Cu im Stahl. Für höhere Gehalte sind geringere Volumina der Meß- und Kompensationslösung zu verwenden, es ist dann eine genügende Menge Pufferlösung nachzugeben, damit beim Auffüllen auf 100 ml der p_H-Wert von 3,8 erhalten bleibt. Die Genauigkeit der Methode wird mit ± 2,5% des vorhandenen Kupfergehaltes angegeben. In Salpetersäure unlösliche Stähle können unter Zusatz von Salzsäure gelöst werden, diese hat keinen Einfluß auf den Farbkomplex. Bei Gußeisen und siliciumreichen Stählen ist eine Filtration und nachfolgendes Auswaschen mit heißem Wasser notwendig. Chrom- und nickellegierte Stähle können ohne Korrektur nach dieser Methode untersucht werden. Die Neutralisation ist hier etwas schwieriger, aber mittels Lackmuspapier gut durchzuführen. Schnelldrehstähle mit Wolfram- und Vanadingehalt werden nach einer der folgenden Methoden behandelt: a) Lösen der Proben in konz. Salzsäure und Oxydation mit konz. Salpetersäure bis Wolframsäure ausfällt. Diese wird abfiltriert, ausgewaschen und dann das Filtrat wie oben beschrieben weiter verarbeitet. b) Lösen der Probe in Phosphorsäure erspart die Filtration der Wolframsäure. Der weitere Arbeitsgang wird dadurch nicht beeinflußt, Das beschriebene Verfahren läßt sich auch auf die Bestimmung geringer Kupfergehalte in Nichteisenmetallen wie Zink, Nickel, Aluminium und Magnesium sowie ihrer Legierungen anwenden. Die Eichkurve ist dann jeweils unter Zusatz des entsprechenden Grundmetalles mit Kupfertestlösung aufzustellen.

Pohl.

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 528 (1952). I. C. U. R., Indret (Frankreich).

[2] Eine ähnliche Arbeitsweise vgl. W. L. Miller, J. Geld und M. Quatinetz, Analyt. Chemistry **22**, 1572 (1950); vgl. diese Z. **135**, 143 (1952).

Zur volumetrischen Bestimmung von Nickel in Stahl lösen W. F. Harris und Th. R. Sweet[1] den mit Dimethylglyoxim erhaltenen Nickelniederschlag in Säure und titrieren das Nickel dann mit *Äthylendiamintetraacetat-(Versenat-) Lösung* unter Verwendung von Murexid als Indicator[2]. - *Ausführung.* Man löst 2 g der etwa 1% Ni enthaltenden Stahlprobe in 30 ml Salzsäure (1:1), oxydiert das Eisen mit Salpetersäure, fügt Citronensäure zu und fällt Nickel wie üblich. (Die Verf. verwenden 40 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung des Dinatriumsalzes von Dimethylglyoxim als Fällungsreagens.) Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird mit etwa 30 ml 9 n Salzsäure vom Filter gelöst, das man mit heißem Wasser nachwäscht. Die Lösung wird auf 2—3 ml eingeengt, dann mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zum Auftreten der blauen Farbe des Nickelamminkomplexes neutralisiert. Nach Hinzufügen von 0,2 g einer Murexid-NaCl-Mischung (0,2 g Murexid + 100 g NaCl) titriert man die hellgelbe Lösung mit 0,5%iger, gegen Calciumchlorid eingestellter Versenatlösung bis zum Farbumschlag in Purpurviolett. (Sollte die ammoniakalische Lösung bei Zufügen des Murexid-Indicators nicht gelbe, sondern orangerote Farbe annehmen, so muß man sie bis nahe zur Trockne verdampfen und dann wieder mit Wasser verdünnen.) — Cu, Co, Mn, Cr, Fe stören in den üblichen Mengen nicht. Es ist nicht notwendig, den in Säure unlöslichen Teil der Probe vor der Nickelfällung abzufiltrieren. W. Gottwald.

Eine einfache Schnellmethode zur Bestimmung von Kupfer in Eisen-Titanlegierungen der Aluminiumschweißtechnik empfiehlt L. Bonnafous[3]. Er macht von der Eigenschaft des Kupfers Gebrauch, beim Auflösen der Legierung in verdünnter Schwefelsäure ungelöst zurückzubleiben, worauf es abfiltriert und nach Lösung in Salpetersäure elektrolytisch oder colorimetrisch bestimmt werden kann. Zu 5 g der durch ein Sieb (100 Maschen) getriebenen fein geraspelten Probe gibt man in einem 600 ml Becher von hoher Form 150 ml kaltes Wasser sowie 50 ml Schwefelsäure (1 : 2). Nach etwa 10 min setzt man auf ein Wasserbad von ungefähr 80° C bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Dann filtriert man heiß von ungelöstem schaumigen Kupferrückstand durch ein Schnellfilter ab und wäscht gründlich mit siedendem Wasser, bis die violette Titanfärbung verschwunden ist. Den Filterrückstand spült man wieder mit höchstens 50 ml Wasser in das vorher gebrauchte Becherglas zurück und löst ihn mit 3 ml 14 n Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit. Nach Filtration durch ein Schnellfilter und Auswaschen mit siedendem Wasser bringt man das Filtrat auf 200 ml, fügt 0,5 ml Schwefelsäure (1 : 2) hinzu und elektrolysiert Kupfer in gewohnter Weise. Für kleine Mengen kann man auch die colorimetrische Bestimmung in Form des blauen Kupferamminkomplexes benützen. H. Zellner.

In einem Beitrag zur Schnellanalyse von Aluminiumlegierungen gibt J. Eisen[4] einen Überblick über Erfahrungen, die sich in einem Zeitraum von 10 Jahren bei der praktischen Anwendung naßchemischer Schnellmethoden ergeben haben. Eine Leichtmetallanalyse, die 7 Bestandteile (Cu, Mn, Mg, Fe, Si, Pb, Zn) umfaßt, kann bei geeigneter Auswahl der Methoden und guter Arbeitseinteilung in 45 min durchgeführt werden. Es wird eine weitere Herabsetzung der Analysen-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1062 (1952). Ohio State Univ., Columbus, Ohio.

[2] Schwarzenbach, G. und H. Gysling, Helv. chim. Acta **32**, 1314 (1949); vgl. auch F. Huditz und H. Flaschka, diese Z. **136**, 185 (1952); **137**, 104 (1952); H. Flaschka, Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1953).

[3] Chim. analytique **34**, 176 (1952).

[4] Metall (Berlin) **5**, 436 (1951).

dauer angestrebt, die aber nicht auf Kosten der Genauigkeit gehen darf. An Hand eines Grundrisses wird ein Laboratorium beschrieben, das zweckentsprechend ausgestattet ist, mit temperierter Luft unter Überdruck belüftet wird und in dem empfindliche Meßapparate, wie Waagen und Photometer, unter ständig mit Frischluft gefüllten verglasten Säureschutzhauben stehen. Die gesamte Einrichtung ist so angeordnet, daß während der Analysen überflüssige Gänge und Handgriffe ausfallen. Bedeutende Zeiteinsparung bedingen Filtration mit Unterdruck durch Filterbreipolster und Veraschungen oder Ausglühungen in Sauerstoffatmosphäre. Die Durchführung der Analyse einer Aluminiumlegierung nach bekannten Methoden wird unter Berücksichtigung des Zeitbedarfs und der günstigsten Arbeitseinteilung genau beschrieben. A. Herrmann.

Bei der potentiometrischen Zinkbestimmung als Cyanoferrat in Aluminiumlegierungen nach L. Ja. Poljak[1] wird der störende Einfluß von Aluminium durch Überführung in den Oxalatkomplex zurückgedrängt. Diese Komplexverbindung ist gegenüber $K_4Fe(CN)_6$ bei den Fällungsbedingungen von Zink beständig. Es wurden 2 Varianten der Zinkbestimmung ausgearbeitet, nämlich erstens die Bestimmung in Anwesenheit von Aluminium allein, und zweitens die Bestimmung in Anwesenheit aller Komponenten der Aluminiumlegierungen (außer Kupfer). — I. Man löst 0,5 g Aluminiumlegierung in 15 ml 20%iger Kalilauge, verdünnt mit heißem Wasser auf 150 ml, filtriert und wäscht mit 2%iger heißer Kalilauge. Das Filtrat wird leicht erwärmt und langsam mit Schwefelsäure (1:3) bis zur völligen Auflösung der zuerst entstandenen Hydroxyde und noch mit 5 ml der Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Die Lösung wird nach Zugabe von 50—60 ml gesättigter Oxalsäurelösung auf 150 ml eingeengt, mit 15 Tropfen 0,6%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung versetzt und bei 75° C mit 0,025 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung potentiometrisch titriert. — II. Man löst 0,5 g Legierung in 25 ml Schwefelsäure (2:5), filtriert das nicht gelöste Kupfer ab und wäscht auf dem Filter mit heißem Wasser. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und Eisen durch tropfenweise Zugabe von 0,05 n $KMnO_4$-Lösung oxydiert. Danach werden 50—60 ml gesättigte Oxalsäure und 30 ml gesättigte Kaliumsulfatlösung zugegeben, die Lösung wird auf 75—80° C erwärmt und nach Zugabe von 15 Tropfen 0,6%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung wie oben potentiometrisch titriert. Die nach beiden Varianten erhaltenen Resultate zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit der üblichen chemischen Analyse. Nur bei Legierungen mit mehr als 0,5% Eisen werden niedrigere Werte erhalten, die auf eine teilweise Auflösung von Kupfer zurückzuführen sind. Die Genauigkeit der potentiometrischen Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen ist geringer als in Magnesiumlegierungen, sie beträgt ± 0,1% statt ± 0,02% in Mg-Legierungen[2]. A. Trofimow.

Die üblichen Methoden der Zinnbestimmung in kupferhaltigen Legierungen konnten J. Kinnunen und B. Merikanto[3] zu einer zeitsparenden Schnellmethode umgestalten, dadurch, daß sie zur Reduktion von Zinn, die durch Quecksilber(II)-chlorid katalytisch beschleunigte Umsetzung mit unterphosphoriger Säure verwenden, wobei das gleichzeitig durch Reduktion gebildete Kupfer(I) durch Rhodanid und Jodlösung an einer Störung verhindert wird.

Man löst eine 1 g-Probe Bronze im 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml konzentrierter Salzsäure (D 1,19) und 5 ml Perhydrol. Nach Zufügen von etwas

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1299 (1950) [Russisch].

[2] Vgl. L. Ja. Poljak und F. M. Šemjakin, Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 24 (1950); vgl. diese Z. **137**, 385 (1952/53).

[3] Chemist-Analyst **41**, 4 (1952). Outokumpu Oy metalworks, Pori, Finnland.

$HgCl_2$ und 10 ml 30%iger unterphosphoriger Säure oder 5 g Hypophosphit kocht man, bis die Lösung beinahe klar geworden ist. Nach Aufsetzen eines Contat-Göckel-Aufsatzes mit einer gekühlten Lösung von Hydrogencarbonat kühlt man auch die Probelösung unter 15° C, fügt ein Stückchen Marmor und 5 g Aluminiumrhodanid hinzu und titriert mit 0,05 n Jodlösung, die gegen ein Standardmuster eingestellt ist, und Stärke als Indicator. Störendes Arsen, das als schwarzer Niederschlag ausfällt, beseitigt man zuvor durch Filtration; Antimon stört nicht bei Anwesenheit von genügend Säure und Kaliumjodid. Unter 15° C kann auch die Reaktion zwischen dem Überschuß an unterphosphoriger Säure und Jod vernachlässigt werden. H. Zellner.

Zur Schnellbestimmung von Aluminium in Aluminiumbronzen veröffentlicht G. H. R. Gwatkin[1] ein Verfahren, in dem zuerst fast alle Begleitmetalle an der Quecksilberkathode niedergeschlagen werden, wonach man von etwa vorhandenem Mangan durch Fällen des Aluminiums mittels Ammoniak-Ammoniumchlorid trennt. Das Aluminium wird schließlich in ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung als Oxinat gefällt und wie üblich mit Bromid-Bromat titriert. Es stören nur V, Be, Erdalkalien, Ce, U, Th; Zr und Ti können nach der Elektrolyse als Phosphate abgetrennt werden. — *Ausführung.* Ungefähr 0,25 g der zu prüfenden Legierung löst man mit 10 ml Säuremischung [150 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 125 ml Salpetersäure (D 1,42) mit 250 ml Wasser verdünnt] und erhitzt bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln. Nach Abkühlen verdünnt man mit Wasser auf etwa 100 ml. Dann gibt man in das Becherglas 10 ml reines Quecksilber, schaltet dieses als Kathode, einen kurzen Platindraht als Anode und elektrolysiert mit 5 Amp 40 min lang unter Rühren von Quecksilber und Lösung. Die Lösung dekantiert man hernach in ein 500 ml-Becherglas und wäscht das Quecksilber durch 6—7maliges Dekantieren mit wenig Wasser. Man engt wenn nötig auf ein Endvolumen von 150 ml ein. Nach Zugabe von 10 g Ammoniumchlorid und 3 Tropfen 0,2%iger alkoholischer Methylrotlösung erhitzt man, falls Mangan vorhanden ist, fast zum Sieden und läßt 1—2 Tropfen Ammoniak (D 0,880) mehr zulaufen als zum Farbumschlag des Indicators nach Gelb notwendig ist. Den in wenigen Minuten auf der Heizplatte zusammengeballten Niederschlag von Aluminiumhydroxyd wäscht und filtriert man mit heißer 2%iger Ammoniumchloridlösung und löst ihn dann mit 25 ml heißer 50%iger Salzsäure. Zur heißen manganfreien Lösung setzt man 10 ml 30%ige Weinsäurelösung, 5 Tropfen 0,04%ige alkoholische Lösung von Bromphenolblau sowie konzentriertes Ammoniak bis zum Umschlag nach Blau und darüber hinaus noch 15 ml im Überschuß. Die siedendheiße, auf 200 ml gebrachte Lösung versetzt man unter Rühren mit 15 ml Reagens (25 g Oxin mit 60 ml Eisessig auf 500 ml verdünnt). Nach der Koagulation des Niederschlags bei 90° C in 5—10 min filtriert man, löst den 4mal mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag mit 50 ml Salzsäure, kühlt und bringt die Lösung auf 200 ml. In diese Lösung läßt man langsam überschüssige (50—60 ml) 0,2 n Kaliumbromidbromatlösung (5,568 g Bromat und 24 g Bromid zu 1 Liter gelöst) zulaufen, setzt sofort 5 ml 20%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung und Stärke zurück. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Zinn in siliciumhaltigen Bronzen verwendet J. Besson[2] mit einigen Zusätzen dasselbe Prinzip, das bereits[3] für die Berylliumbestimmung in Zinnbronzen von ihm angegeben wurde. Die umständlichere alkalische Schwefel schmelze kann damit vermieden werden. — *Arbeitsweise.* 1 g möglichst

[1] Metallurgia (Manchester) **45**, 319 (1952) British Non-ferrous Metals Res. Assoc.
[2] Chim. analytique **34**, 163 (1952). Inst. de rech. métall., Saarbrücken.
[3] Rev. Métallurgie **49**, 590 (1952). Inst. de Rech. métall., Saarbrücken.

feiner Bohrspäne der zu untersuchenden Zinnlegierung löst man in einem trichterbedeckten 500 ml-Becherglase mit 20 ml Perchlorsäure (D 1,615), der man nach leichtem Ankochen 1 ml Salpetersäure (D 1,42) zufügt. Bei 80—100° C erhitzt man bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe und der durch Umsetzung gebildeten Salzsäure. Durch weiter getriebene Verdampfung ohne Schutztrichter zur Beseitigung des größten Teils der Perchlorsäure engt man bis zum beginnenden Ausfallen der gelösten Salze ein. Nach Zusatz von 100 ml warmen Wassers zur etwas abgekühlten Lösung erhitzt man nochmal 2 min und filtriert die Niederschläge von Metazinnsäure und Kieselsäure ab. Man wäscht einige Male mit 2%iger Perchlorsäure, sodann mit Wasser. Den Niederschlag mit Filter verglüht man bei 1000° C im Platintiegel, wägt und verreibt dann die Masse innig im Achatmörser mit ungefähr 2 g reinem, kaliumfreiem[1] Ammoniumjodid. Die Mischung erhitzt man im Platintiegel 15 min bei 450° C (nicht höher), wobei Zinnjodid sublimiert. Die zurückbleibenden mitadsorbierten Metallanteile wandelt man durch Zusatz von 2—3 ml konzentrierter Salpetersäure zunächst in Nitrate um und glüht sie dann bei 900—1000° C als Oxyde. Der Gewichtsverlust des Inhalts des Platintiegels entspricht der Menge SnO_2. Mitverflüchtigtes Antimon muß in einer Sonderprobe bestimmt werden. Der Tiegelrückstand enthält vor allem SiO_2; er wird mit 2 ml Schwefelsäure (1 : 1) und 2—3 ml Flußsäure (D 1,14) bei 1000° C abgeraucht und durch den neuen Gewichtsverlust die Kieselsäure bestimmt. Die zum Schluß zurückbleibenden Anteile von Metalloxyden müssen mittels Hydrogensulfatschmelze in Lösung gebracht werden und dienen, vereinigt mit dem Hauptfiltrat von der Metazinnsäure, zur Bestimmung der weiteren Metallbestandteile der Legierung nach bekannten Methoden. H. Zellner.

Die Bestimmung von Beryllium in zinnhaltigen Bronzen macht wegen der Absorptionsverluste an Metazinnsäure und Zinnsulfiden im üblichen Analysengang Schwierigkeiten. Deshalb schlägt J. Besson[2] vor, die ausgefallene Metazinnsäure mit Ammoniumjodid in Form von Zinn(IV)-jodid umgewandelt bei 450—500° C abzudestillieren, während die zuvor absorbierten Anteile von Beryllium und anderen Metallen (Cu, Fe usw.) bei dieser Temperatur nicht flüchtig sind und zurückbleiben. Sie können in der Restlösung nach Unlöslichmachen der Kieselsäure in üblicher Weise bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Man löst das Bronzemuster mit Salpetersäure oder, falls Silicium vorhanden ist, mit Perchlorsäure und filtriert von der ausgeschiedenen unreinen Metazinnsäure ab. Nach Entwässerung erhitzt man diese im Platintiegel mit Ammoniumjodid bei etwa 450—500° C und bestimmt SnO_2 aus der Gewichtsabnahme. Wenn SiO_2 vorhanden ist, erhitzt man den Rückstand mit Flußsäure und Schwefelsäure und berechnet aus der neuen Gewichtsabnahme den Si-Gehalt. Den verbleibenden Rückstand löst man in Salpetersäure, vereinigt mit dem ersten Filtrat und bestimmt Beryllium und die anderen Elemente (Cu, Fe, Al, Zn, Ni, P usw.) nach bekannten Methoden. H. Zellner.

Für die Bestimmung kleiner Zinkmengen nach der Ferrocyanidmethode in Erzen und Anreicherungsprodukten stellten D. N. Finkelštejn und Ju. A. Benevolenskaja[3] die optimalen Bedingungen fest, die in der folgenden Arbeitsvorschrift berücksichtigt sind. Die Methode gestattet, Gehalte ab 0,1% Zn zu bestimmen. Man löst 0,5—1,0 g Kupferzinkerz oder sein Anreicherungsprodukt in einem Salzsäure-Salpetersäuregemisch, dampft ein, übergießt mit 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) + 1 ml

[1] Broeksmit, T. C. N., und E. Rupp, Pharm. Weekbl. **54**, 1373 (1917).

[2] Rev. Métallurgie **49**, 590 (1952). Inst. de Rech. métall., Saarbrücken.

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 907 (1950) [Russisch]. Bergbau-Inst. Swerdlowsk.

Salzsäure, erhitzt bis zur Bildung von SO_3-Dämpfen und löst den Rückstand heiß in 20 ml Wasser. Die Lösung wird mit 4—5 g Ammoniumchlorid und 0,5 g Ammoniumpersulfat, danach mit Ammoniak im Überschuß versetzt und mit 50—60 ml heißem Wasser verdünnt. Man läßt absetzen, filtriert, wäscht den Niederschlag (Sesquioxyde) 2mal mit heißer 2%iger Ammoniumchloridlösung, die 2 ml Ammoniak je Liter enthält, löst in einer geringen Menge Salzsäure (1:1) und wiederholt die Fällung. Im Niederschlag wird Eisen bestimmt. Die vereinten Filtrate werden nach Abfiltrieren etwa abgeschiedener Manganoxyde auf 150 ml eingeengt, mit Schwefelsäure (1:1) bis zum Verschwinden der Blaufärbung neutralisiert und mit weiteren 10 ml der Säure versetzt. Man erhitzt zum Sieden, gibt 20%ige Natriumthiosulfatlösung bis zur vollständigen Fällung von schwarzem Cu_2S zu, filtriert, wäscht mit 0,5%iger Schwefelsäure, glüht, löst und bestimmt Kupfer jodometrisch. Das Filtrat mit den Waschflüssigkeiten wird auf 200 ml verdünnt, mit 12—14 ml konz. Salzsäure versetzt, auf 80—90° C erwärmt und nach Zugabe von 0,2—0,3 g Natriumthiosulfat mit 0,025 molarer Kaliumferrocyanidlösung (tropfenweise Zugabe) unter dauerndem Rühren titriert. Bei der Analyse von Zinkkonzentraten arbeitet man mit 0,05 molaren Standardlösungen. Das Titrationsende wird durch Tüpfelprobe mit 2%iger Ammoniummolybdatlösung (Gelbbraunfärbung in 10 sec) festgestellt. Ni und Co stören nicht. A. Trofimow.

Für die Mikrobestimmung des Sulfatschwefels und des Gesamtschwefels in Pflanzenmaterial, Böden und Berieselungswasser verwenden C. M. Johnson und H. Nishita[1] das Verfahren von J. St. Lorant[2], bei welchem der Sulfatschwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert, dann in Methylenblau übergeführt und colorimetrisch bestimmt wird. Die Reagenzien und die Arbeitsweise bei der Sulfatbestimmung werden fast unverändert von Lorant übernommen, der Destillationsapparat ist etwas abgeändert. In den 50 ml fassenden Destillationskolben bringt man 2 ml der zu untersuchenden Lösung oder 25 mg in 2 ml Wasser verteiltes Pflanzenmaterial mit nicht mehr als 300 μg Schwefel, übergießt mit 4 ml Reduktionsmischung (roter Phosphor-Jodwasserstoffsäure-Ameisensäure) und schließt schnell an die Destillationsapparatur an. Man destilliert unter Durchleiten von gereinigtem Stickstoff. Das entweichende Gas wird, wie bei Lorant angegeben, gewaschen, der Schwefelwasserstoff wird in Zinkacetatlösung absorbiert und dann in Methylenblau übergeführt. Die Farbmessung erfolgt nach 10 min, spätestens nach 24 Std im Spektrophotometer bei 670 mμ. Wenn die Probe mehr als 6 mg Nitrat enthält, werden die Resultate zu niedrig und das Sulfat muß vor der Bestimmung durch Fällen mit 10%iger Bariumchloridlösung und Abzentrifugieren vom Nitrat getrennt werden. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels werden 100 mg oder weniger Pflanzenmaterial verascht, indem man in einem 30 ml-Kjeldahl-Kolben mit 2 ml konz. Salpetersäure und unter Zugabe von 1 ml 60%iger Überchlorsäure 30 min auf dem Dampfbade kocht. — Mit dieser Methode können 1—300 μg Sulfatschwefel in 1—2 Std mit einer Genauigkeit von 2—5% in Anwesenheit von Cystin, Cystein, Glutathion, Methionin und Taurin bestimmt werden. Die Methode ist speziell für Schwefelmangelpflanzen brauchbar mit einem geringen Schwefelgehalt von 0,5 Teilen je Million. W. Grütz.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 736 (1952). Univ. of California, Berkeley, Calif.

[2] Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **185**, 245 (1929); vgl. diese Z. **81**, 150 (1930). Eine Modifikation des Verfahrens ist von H. Roth [Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 379 (1951); vgl. diese Z. **135**, 239 (1952)] zur Schwefelbestimmung in Pflanzeninhaltsstoffen und anderem biologischen Material empfohlen worden.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Kalium und Ammonium benutzt M. Kohler[1] als Fällungsmittel Tetraphenylbornatrium. Das Verfahren ist von J. Schwaibold und M. Kohler[2] auf die *Brauchbarkeit für die Untersuchung von Düngemitteln* geprüft worden. 10 g Düngemittel werden mit 20 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und auf 500 ml mit Wasser aufgefüllt. Davon pipettiert man 25 ml = 0,5 g Düngemittel in einen zweiten 500 ml-Maßkolben, füllt auf und entnimmt einen aliquoten Teil, der ungefähr 10 mg K_2O entspricht. Bei *40%igem Kalidüngesalz* und *schwefelsaurem Kali* sind dies 20 ml, bei *Patentkali* 40 ml und bei *Kainit* 80 ml. Zur Fällung des Kaliums werden 25 ml einer 0,6%igen „Kalignost"-lösung mit einer Pipette zu der zu untersuchenden Kalilösung hinzugegeben, die im Falle des Kalidüngesalzes und des schwefelsauren Kalis mit 55 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure, im Falle des Patentkalis mit 35 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure und im Falle des Kainits nur mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt wird. Die Weiterbehandlung des Niederschlages erfolgt wie früher angegeben[1]. Der Umrechnungsfaktor ist 0,13143 für K_2O. — *Zur Bestimmung des Stickstoffs* aus schwefelsaurem Ammoniak wird genau so wie bei den Kalisalzen verfahren. Der Umrechnungsfaktor für N ist 0,04153. Bei Mischdüngern wie *Am-Sup-Ka* und *Nitrophoska* lassen sich Kalium und Ammonium nebeneinander in der ebenfalls schon beschriebenen Art bestimmen[2]. — Da nur *Rb, Cs, Hg* durch Niederschlagsbildung stören, andere Metalle dagegen nicht, ist die Methode für Düngemitteluntersuchungen sehr gut brauchbar. Sie übertrifft an Genauigkeit die offiziellen Perchloratmethoden für die Kalibestimmung und ist für die N-Bestimmung der Destillation gleichwertig.
W. Grütz.

Für die Bestimmung von Divinylacetylen in Acrylnitril (synthetisch aus Acetylen und Blausäure gewonnen) beschreiben M. de Maldé, C. Mussa und J. V. und L. Nebbia[3] zwei Verfahren. Man mißt entweder die Ultraviolettabsorption oder die mit schwefelsaurer Quecksilber(II)-sulfatlösung entstehende Trübung. Versuche, die Infrarotabsorption zur Gehaltsbestimmung zu benutzen, scheiterten an der ungenügenden Empfindlichkeit bei den üblicherweise im Acrylnitril vorkommenden Konzentrationen von 0,01—0,001% Divinylacetylen. Bei der Quecksilbersulfatmethode löst man das Acrylnitril in Wasser, gibt etwas schwefelsaure Quecksilbersulfatlösung hinzu und mißt die Stärke der Quecksilber-Divinylacetylentrübung. Bei sehr niedrigem Gehalt an Divinylacetylen versetzt man wegen der geringen Löslichkeit des Acrylnitrils in Wasser die in solchen Fällen notwendigen großen Einwaagen, statt sie mit großer Verdünnung in Wasser zu lösen, unmittelbar mit einigen Tropfen Reagens. Die im Acrylnitril sonst noch vorkommenden Verunreinigungen Acetaldehyd, Blausäure, Milchsäurenitril und Ammoniak stören die Reaktion nicht. — Die spektrophotometrische Methode benutzt die starke Absorption des Divinylacetylens für die Hg-Linien bei 253,65 und 265,26 mμ. Der aus dem Spalt des Spektralapparates austretende Strahl trifft auf einen Leuchtschirm und bringt ihn zum Fluorescieren. Man schaltet in den Strahlengang ein mit Acrylnitril gefülltes Rohr, in dem sich die durchstrahlte Schichtdicke verändern läßt (Baly-Rohr), und mißt die Absorptionslänge, bei der die Fluorescenz 40% des ursprünglichen Wertes beträgt. Blausäure und Acetaldehyd absorbieren bei den angegebenen Wellenlängen schwächer. Um ihren Beitrag zu berücksichtigen, bestimmt man ihre Konzentration durch Absorptionsmessung bei 289,36 mμ, wo sie selbst sehr stark, Divinylacetylen jedoch fast gar nicht absorbieren. F. Neumann.

[1] Diese Z. **138**, 9 (1953).
[2] Landwirtsch. Jahrbuch f. Bayern **30**, H. 1/2, 55 (1953).
[3] Chim. analytique **34**, 172 (1952).

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von freiem und gebundenem Sesamin in Sesamöl und in Sesaminkonzentraten haben C. Suarez, R. T. O'Connor, E. T. Field und W. G. Bickford[1] ausgearbeitet. (Sesaminkonzentrate werden zur Herstellung von Insecticiden verwendet. Sesamöl spielt neuerdings eine Rolle als Antioxydans für tierische und pflanzliche Fette.) Das Verfahren beruht auf der Villavecchia-Reaktion (Rotfärbung mit Furfurol-Salzsäure) und ist eine Modifikation der Methode von P. Budowski, R. T. O'Connor und E. T. Field[2]. Die ausführliche Arbeitsvorschrift möge im Original eingesehen werden.

H. Sperlich.

Freies Diphenylamin in Farbstoffauszügen bestimmen J. E. Clements und L. S. Harrow[3] mittels der Absorptionsmessung im Spektrophotometer bei 255, 285 und 315 mμ. — Man zieht 2,5 g Farbstoff in einem Soxhletapparat 4 Std lang mit Äther aus, überträgt dann in einen 500 ml-Scheidetrichter, wäscht den Extraktionsapparat zweimal mit je 10 ml Äther nach und vereinigt die beiden Flüssigkeiten. Nach Ausschütteln mit 30 ml schwach natronalkalischem Wasser zieht man die ätherische Schicht in ein Becherglas ab und dunstet auf dem Dampfbad fast zur Trockene. Den in 20 ml Alkohol gelösten Rückstand bringt man in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Alkohol zur Marke auf. Muster und Standardlösung, die aus 10 mg Diphenylamin in 1 l 95%igem Alkohol bereitet wird, mißt man in einem Spektrophotometer bei 255, 285 und 315 mμ. Man findet

$$\%\,\text{Diphenylamin} = \frac{Cs}{25} \times \frac{A_{un}\,285\ \text{m}\mu - \left(\frac{A_{un}\,225\ \text{m}\mu + A_{un}\,315\ \text{m}\mu}{2}\right)}{A_{std}\,285\ \text{m}\mu - \left(\frac{A_{std}\,225\ \text{m}\mu + A_{std}\,315\ \text{m}\mu}{2}\right)}.$$

Darin bedeuten C_s = mg/l des Standards. A_{un} = Absorption (spez. Extinktion) der unbekannten Lösung, A_{std} = Absorption (spez. Extinktion) der Standardlösung. Für die Prüfung des Farbstoffs D & C Gelb 1 und 2, der in die alkoholische Lösung etwas ausblutet, geben Verfasser im Original eine Korrektur an. H. Zellner.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bei der photometrischen Mikrobestimmung von Kalium im Blutserum mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin) ist nach W. Reimann[4] zu berücksichtigen, daß organische Serumbestandteile auch nach Enteiweißung stören, und daß Magnesium-Ionen in größeren Mengen durch die Anwesenheit von Serumphosphaten zu fehlerhaften Resultaten führen können. Die Löslichkeit von Kaliumhexanitrodiphenylamin beträgt bei 25° C 0,088%, fällt also ins Gewicht. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, muß Serum oder Gewebe verascht werden und man muß mit sehr kleinen Volumina arbeiten, um den Löslichkeitsfehler herabzusetzen. Bewährt hat es sich, 0,3—0,5 ml Serum in einem kleinen Porzellantiegel bei 100° C einzutrocknen, über kleiner Flamme unter dauernder Bewegung zu veraschen und die letzten Kohleteilchen durch Zusatz von Salpetersäure zu zerstören. Die Fällung erfolgt im Veraschungstiegel durch Zusatz von 0,1—0,3 ml Reagens (1,7568 g Hexa-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 668(1952). Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La.

[2] J. Amer. Oil Chemists Soc. **27**, 307 (1950).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 159 (1952). Food and drug administration, Washington, 25 D. C.

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **287**, 210 (1951). Univ. Leipzig.

nitrodiphenylamin — 0,8585 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung ist $3{,}999 \cdot 10^{-2}$ n). Die Kristallisation dauert 3 Std. Danach wird das überschüssige Reagens durch umgekehrte Filtration mit einem Filterstäbchen G 3 mit 0,8 cm^2 Saugfläche (besser noch mit 0,05 cm^2 Saugfläche), nachdem die Probe auf 1 —2° C abgekühlt war, mit Hilfe eines Wittschen Topfes direkt in einen 100 ml-Meßkolben gesaugt, aufgefüllt und die Farbe colorimetrisch bestimmt. Es wird also das überschüssige Reagens gemessen und daraus der Kaliumgehalt berechnet[1]. Bei Verwendung von 1 ml Waschwasser muß eine Korrektur von + 0,0036 mg für den Lösungsverlust angebracht werden. Mg, Ca, Na und PO_4^{3-} stören in Konzentrationsverhältnissen, die denen im Blutserum entsprechen, nicht. Der mittlere Fehler beträgt ± 0,7%; es lassen sich noch etwa 10 μg Kalium bestimmen. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung des ionisierten Calciums in biologischen Flüssigkeiten emfiehlt J. Raaflaub[2] das spektrophotometrische Verfahren von G. Schwarzenbach und H. Gysling[3], das auf der Messung der Farbänderung von Murexidlösungen durch Calciumionen beruht. Die Ca^{++}-Ionenkonzentrationen biologischer Flüssigkeiten (10^{-3} m) liegen im günstigen Meßbereich der Methode. Da die Farbe der zu messenden Lösung durch das Gleichgewicht $\frac{[\text{Ca-Murexid}]}{[\text{Ca}]\,[\text{Murexid}]} = K$ ($K = 10^{2,6}$ bei p_H 7) bestimmt wird, muß die Murexidkonzentration im Verhältnis zur Calciumkonzentration klein bleiben, wenn die Ca^{++}-Ionenkonzentration nicht durch den Meßvorgang selbst verschoben werden soll. Als Standardlösung dient eine Lösung von 20 mg $CaCO_3$ in der äquivalenten Menge 0,1 n Salzsäure, die mit isotonischem Veronal-HCl-NaCl-Puffer[4] (p_H 7,20) auf 100 ml aufgefüllt wird. Die Lösung enthält 8 mg% Ca^{++}. Die Murexidlösung (10^{-4} molar) erhält man durch Auflösen von 15,1 mg Murexid in 50 ml Wasser. Zur Herstellung der Eichkurve versetzt man 3,8 ml Standardlösung mit 0—8 mg% Ca^{++} mit 0,20 ml Murexidlösung (sehr genau gemessen) und photometriert gegen die Ca^{++}-freie Farbstofflösung bei 470 mμ (Schichtdicke 1 cm, Beckman-Photometer). Die Fehlerbreite von Parallelwerten beträgt ± 2% vom Mittelwert. — Schwermetalle (Fe^{II}, Fe^{III}, Zn, Mn^{II}) bewirken bis zur Konzentration von 10^{-5} bei p_H 7,2 keinen meßbaren Farbumschlag, Cu stört auch nicht, da es in biologischen Flüssigkeiten an Eiweiß gebunden ist. Von Liquor mißt man zunächst die Eigenfarbe gegen Wasser bei 470 mμ, versetzt dann 3,8 ml Liquor mit 0,20 Murexidlösung, durchperlt in der Photometerküvette 5 min mit 5%igem CO_2 (um auf p_H 7,2 ± 0,1 zu kommen) und mißt gegen die Ca-freie Blindlösung. Etwa 95% des diffusiblen Calciums sind ionisiert. A. Kurtenacker.

Zur Chlorbestimmung im Urin schlagen A. H. Free und Marion H. Cook[5] die Verwendung der von W. B. Looney, C. D. McGrath und W. A. Thomas[6] empfohlenen Tabletten vor, die $AgNO_3$, K_2CrO_4, $NaNO_3$, Citronensäure und $NaHCO_3$ enthalten und die 0,15 mg NaCl bzw. 0,09 mg Cl äquivalent sind. Ist nach dem Auflösen in Harn Ag im Überschuß, so nimmt die Flüssigkeit bräunliche Farbe von fein verteiltem Ag_2CrO_4 an, sonst bleibt die Lösung gelb gefärbt. Bei Verwendung verschiedener Harnmengen kann die Cl-Menge sehr rasch genügend genau bestimmt werden. K. Hinsberg.

[1] Vgl. W. Köhn, diese Z. **128**, 1 (1948).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **288**, 228 (1951). Univ. Zürich.

[3] Helv. chim. Acta **32**, 1314 (1949); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952).

[4] Vgl. L. Michaelis, Biochem. Z. **234**, 139 (1931).

[5] Amer. J. clin. Pathol. **22**, 588 (1952). Miles-Ames Res. Lab., Elkhart, Ind. (USA.).

[6] J. Lab. clin. Med. **38**, 275 (1951).

Gesamteisen und radioaktives Eisen ^{55}Fe bestimmen U. Salera und G. Tamburino[1] *in biologischem Material*, indem sie dieses nach der Methode von L. Condorelli[2] veraschen, die Asche mit Salzsäure in der Wärme behandeln, die Lösung nach dem Zentrifugieren mit Wasserstoffperoxyd oxydieren und in üblicher Weise Eisen(III)-hydroxyd ausfällen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und in 0,1 n Salzsäure gelöst. Die Bestimmung erfolgt mittels Rhodanid in einem Spektrophotometer (Coleman) gegen die eisenfreie Lösung. Mit reinstem Eisen wird eine Eichlösung hergestellt. Die zur Photometrie benutzte salzsaure Eisenlösung wird zur Herstellung eines eine exakte Messung der Radioaktivität gestattenden Präparates verwendet. Man bringt den Kolbeninhalt in ein 50 ml-Reagensglas mit flachem Boden (25 mm Durchmesser) und fällt das Eisen(III)-hydroxyd mit Ammoniak bei Gegenwart von NH_4Cl. Dann zentrifugiert man, dekantiert und trocknet bei 120° C, bis der am Boden gleichmäßig verteilte Niederschlag rötliches Pulver geworden ist. Bei einer 3 mg Eisen nicht überschreitenden Menge beträgt die Verteilung des Niederschlages auf der Bodenfläche nicht mehr als 1 mg cm^2. Man schneidet mit einem Diamanten den Boden in 7 mm Höhe ab und setzt ihn in das Meßgerät ein. Um eine noch einheitlichere Verteilung des Eisens auf einer geometrisch gut definierten Oberfläche zu erreichen, kann man sich der elektrolytischen Abscheidung durch Konzentrieren der Stammlösung auf 5—6 mg und Zusatz von 15 ml einer gesättigten Ammoniumoxalat- und 5 ml Oxalsäurelösung bedienen. Es wird mit 12 Volt und 0,5 Amp. elektrolysiert, wobei man durch tropfenweises Zufügen von Oxalsäure den p_H-Wert auf 5—6 hält. Die Abscheidung ist beendet, wenn mit $\alpha.\alpha'$-Dipyridyl kein Eisen mehr nachweisbar ist. Kathode ist eine Kupferscheibe, Anode ein Platindraht. Die Radioaktivität der Kupferscheibe wird mit einem Geiger-Müller-Zähler gemessen. H. Freytag.

Bei der Blutalkoholbestimmung nach Widmark suchten E. Gottwald und G. E. Voigt[3] zwecks Einsparung von Kaliumjodid das jodometrische Titrationsverfahren durch andere Redoxverfahren zu ersetzen. Mit Dichromat in schwefelsaurer Lösung als Oxydationsmittel ergaben sich die besten Resultate, wenn die Rücktitration des Dichromatüberschusses mit 0,01 n Eisen(II)-sulfatlösung unter Verwendung von Barium-diphenylammoniumsulfonat als Indicator erfolgte. Noch günstiger ist die Anwendung von Permanganat in phosphorsaurer Lösung als Oxydationsmittel. Alkohol wird damit quantitativ zu CO_2 oxydiert, verbraucht also 3 mal so viel Oxydationsäquivalente als bei der nur zu Essigsäure führenden Oxydation mit Dichromat. — Man löst 400 mg $KMnO_4$ in 40 ml Wasser und füllt mit 85%iger, von reduzierenden Stoffen freier Phosphorsäure auf 100 ml auf. Von dieser frischen Lösung gibt man 2 ml in den Widmark-Kolben. Die Bluteinwaage beträgt ungefähr 50 mg. Man gibt den dicht verschlossenen Kolben in den Trockenschrank, steigert die Temperatur langsam auf 60° C und beläßt nicht länger als 40 min bei dieser Temperatur. 60° C dürfen nicht überschritten werden. Nach dem Auskühlen verdünnt man den Kolbeninhalt mit wenig Wasser und titriert mit 0,01 n Eisen(II)-sulfatlösung. Wenn die Lösung nur noch blaßrosa ist, setzt man 1 Tropfen Bariumdiphenylaminsulfonat als Indicator zu. Die Lösung wird dadurch stark blau und schlägt im Endpunkt nach Hellgrün um. 1 ml 0,01 n Eisen(II)-sulfatlösung entspricht 0,0383 mg Äthylalkohol. H. Freytag.

---

[1] Arch. di Sci. biol. **36**, 297 (1952). Univ. Catania, Italien.

[2] „Tecnica microchimica applicata allericerche biologiche e cliniche", Idelson Ed., Neapel 1931.

[3] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **41**, 164 (1952). Inst. gerichtl. Med. u. Kriminalistik, Univ. Jena.

Die Unterscheidung von Methyl- und Äthylalkohol in Gemischen mit Hilfe eines modifizierten WIDMARKschen Verfahrens behandelt W. KÄMPF[1]. Die Anwendung des Verfahrens in der bisherigen Form setzt die Kenntnis voraus, welcher der beiden Alkohole *im Blut* vorliegt. Man kann dann seine Menge mit Hilfe der bekannten Faktoren (1,13 für Äthyl-, 0,56 für Methylalkohol) bestimmen. Für Gemische der beiden Alkohole ist das Verfahren nicht anwendbar. Nach den Versuchen des Verfassers ergibt sich nun eine Unterscheidungsmöglichkeit dadurch, daß man außer in dem üblichen Temperaturbereich von 60—70° C auch eine Destillation bei 4° C mit einer Reaktionsdauer von 3 mal 24 Std durchführt. Äthylalkohol wird unabhängig von der Temperatur gleichartig oxydiert (Faktor 1,13), während Methylalkohol bei der niedrigen Temperatur weniger stark angegriffen wird und dementsprechend weniger Thiosulfat verbraucht (Faktor 1,1). Stellt man also in einer Blutprobe fest, daß die Temperatur keinen Einfluß auf das Titrationsergebnis hat, so ist Methylalkohol abwesend. Die quantitative Bestimmung der beiden Alkohole nebeneinander auf diesem Wege gelingt bisher nur angenähert, da in dem Gemisch eine mehr oder weniger weitgehende gegenseitige Beeinflussung der Oxydationsvorgänge der beiden Alkohole stattfindet. H. FREYTAG.

Bei der colorimetrischen Bestimmung der Milchsäure treten nach E.-G. STENGER[2] in Gegenwart von Adrenalin bemerkenswerte Anomalien bei der Messung der Extinktion auf, wenn die Farbe mit Veratrol entwickelt wird[3]. Je nach der Adrenalinkonzentration kann eine Verminderung oder eine Vermehrung der Farbintensität eintreten. Die Bestimmung der *Milchsäure im Blut* wird also nach Injektion von Adrenalin sehr gestört, wenn es nicht gelingt, das gesamte Adrenalin im Laufe der Enteiweißung und der Entfernung des Glucids restlos zu beseitigen. K. HINSBERG.

Das Bestimmungsverfahren von Dinitro-o-kresol (DNOC) in biologischen Flüssigkeiten nach V. H. PARKER[4] ist, wie J. BRUCE und R. MACKAY[5] feststellen, für die Untersuchung von Blut nicht gut geeignet, weil die zu messende Farbe in den praktisch vorkommenden Fällen sehr schwach ist. Die Verfasser schlagen folgende abgeänderte Arbeitsweise vor: Man mischt in einer Proberöhre mit Glasstopfen 1 ml Wasser, 1 ml Oxalatblut, 5 ml Methyläthylketon, fügt einen Überschuß der Salzmischung nach PARKER (9 Teile NaCl + 1 Teil Na_2CO_3) zu und schüttelt gut durch. Hierauf zentrifugiert man und mißt die Extinktion der Ketonschicht in der 1 cm-Küvette im photoelektrischen Absorptiometer (Spekker), unter Verwendung von Filter Ilford 601. Der DNOC-Gehalt kann der für die Bestimmung im Urin nach PARKER mit dem gleichen Instrument aufgestellten Eichkurve entnommen werden, wenn man die dortigen Werte mit 5 multipliziert. — D. G. HARVEY und P. L. BIDSTRUP[6] verweisen darauf, daß sich auch die von D. G. HARVEY[7] angegebene Arbeitsweise sehr gut eignet. 5 μg DNOC können in 0,1 g Blut unter Verwendung von 2 ml Keton bei Messung im photoelektrischen Absorptiometer mit sehr gutem Ergebnis bestimmt werden. J. BRUCE und R. MACKAY[8] bestätigen dies, doch halten sie das Verfahren für zeitraubend. K. HINSBERG

[1] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **41**, 167 (1952). Inst. gerichtl. u. soz. Med., Univ. Würzburg.

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 1894 (1951). Hopital Hôtel-Dieu, Paris.

[3] MENDEL, B., u. I. GOLDSCHEIDER: Biochem. Z. **164**, 163 (1925); vgl. diese Z. **73**, 253 (1928).

[4] Analyst (London) **74**, 646 (1949); vgl. diese Z. **133**, 453 (1951).

[5] Lancet **1952/I**, 1115. Royal Northern Infirmary, Inverness.

[6] Lancet **1952/I**, 1213. Dept. Res. in Industr. Medic. London Hospital, E. 1.

[7] Lancet **1952/I**, 796. [8] Lancet **1952/I**, 1310.

Die Bestimmung von Salicylsäure und verwandter Substanzen im Serum ist nach G. Ungar, E. Damgaard und W. K. Wong[1] durch Ultraviolett-Spektrophotometrie sehr einfach auszuführen und für klinischen Gebrauch geeignet. Man mißt im Bereich des Absorptionsmaximums der Salicylsäure, das sich in Gegenwart von Trichloressigsäure (pH 1,2) bei 303 mμ befindet. (Eine 10^{-4} m Lösung von Na-salicylat in Wasser [pH 5,1] besitzt das Absorptionsmaximum bei 295 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient bei dieser Wellenlänge beträgt 3840. Dieser Wert verändert sich mit der Verschiebung des Maximums zu 3680, wenn gleichzeitig anwesendes Protein mit Trichloressigsäure gefällt und abfiltriert wurde.) — In einem Zentrifugierröhrchen füllt man 0,5 ml Serum oder Plasma mit 4%iger Trichloressigsäurelösung auf 5 ml auf. Nach wenigstens 30 min wird zentrifugiert oder filtriert. Die Absorption der klaren Flüssigkeit wird in einer Quarzküvette mit einem Quarzspektrophotometer (Beckman, Modell DU) gemessen. Als Blindprobe verwendet man das Filtrat eines salicylatfreien Serums gleicher Herkunft. Falls dies unmöglich ist, verwendet man äquivalente Mengen von NaCl und Trichloressigsäure. Die Blindwerte werden von den abgelesenen Werten der optischen Dichte abgezogen (wahre optische Dichte). Bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse findet man

$$\text{mg Na-salicylat 100 ml Serum} = \frac{\text{wahre optische Dichte} \times 10}{0{,}23}.$$

Die Methode wurde an Blut von Meerschweinchen, die verschiedene Salicylatmengen erhielten, geprüft und mit der colorimetrischen Methode unter Benutzung des Reagenses von Folin-Ciocalteu[2] verglichen. Die Übereinstimmung befriedigt. Acetylsalicylsäure, Salicylharnsäure, Dioxybenzoesäuren, Gentisinsäure (γ-Resorcylsäure) zeigen unter den Bestimmungsbedingungen ein anderes Verhalten und stören nicht. Die Bestimmung ist also für Salicylsäure weitgehend spezifisch. H. Freytag.

Zur raschen Bestimmung von Salicylat in Serum oder Plasma mischen J. H. Smith u. J. H. Talbot[3] 0,2 ml Serum oder Plasma mit 5,8 ml H_2O und 3 ml Folin-Ciocalteu-Reagens (1 : 3 mit H_2O verdünnt). Vom Zentrifugat werden 4 ml + 2 ml 1,5 n Natronlauge nach 3 min der colorimetrischen Bestimmung bei 670 mμ unterworfen. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung endständiger Aminosäuren mit freier Carboxylgruppe in Peptiden haben E. Waldschmidt-Leitz und K. Gauss[4] das Verfahren von F. Sanger[5] modifiziert. Die Peptide werden mit 2,4-Dinitrofluorbenzol kondensiert, auf das Kondensationsprodukt läßt man Carboxypeptidase einwirken. Es wird nur die endständige Aminosäure mit freier Carboxylgruppe abgespalten. Die Fermentwirkung bleibt bei Dipeptiden stehen. Bei Peptiden mit längerer Peptidkette verhalten sich die abgespaltenen Aminosäuren in ihrer Menge entsprechend der Stellung im Peptid. Die Aminosäuren werden durch Chromatographie identifiziert. Es werden Beispiele für Untersuchungen verschiedener Tripeptide gebracht. Bei der *Papierchromatographie* wird entweder mit Phenol-Wasser oder mit Butanol-Ameisensäure-Wasser entwickelt. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung der Adenosintriphosphorsäure im Blut greifen R. Wolff u. P. Paysant[6] auf die bekannte Technik von Lohmann[7] zurück und untersuchen

[1] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **80**, 45 (1952). Rheum. Fever Res. Inst. Nw. Univ., Chicago, Ill.

[2] Weichselbaum, T. E. u. I. M. Shapiro: Amer. J. clin. Pathol. **9**, 42 (1945).

[3] Biochemic. J. **46**, V (1950). King's Coll. Hosp. Med. School, London.

[4] Chem. Ber. **85**, 352 (1952). [5] Biochemic. J. **39**, 507 (1945).

[6] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 1877 (1951). Fac. de Médecine de Nancy.

[7] Biochem. Z. **202**, 466 (1928).

noch einmal genau den Einfluß der Trichloressigsäure, des p_H-Wertes, der Zeit und der Hydrolysedauer. Während bei reinen Phosphatlösungen die Eichkurve dem BEERschen Gesetz gehorcht, ist dies nach Hydrolyse nicht mehr der Fall. Die Farbentwicklungskurve zeigt einen deutlichen Knick nach 30 min. Die Berechnung des labilen Phosphors muß nach folgender Gleichung erfolgen:

$$P(ATP) = P_7 - [P_m + {}^7/_8 (P_{15} - P_7)].$$

Darin bedeuten P_m den anorganischen Phosphor und P_7 bzw. P_{15} den nach 7 bzw. 15 min Hydrolyse in n-salzsaurer Lösung gefundenen Phosphor. Der Faktor $^7/_8$ ist empirisch gefunden. K. HINSBERG.

Über eine einfache Bestimmungsmethode des Gesamteiweißgehaltes von Blutserum berichten W. SEITZ und W. EBERHARD[1]. Nachdem schon früher die eiweißfällende Wirkung von Heparin festgestellt worden war, fanden die Verfasser nun, daß man mit dem chemisch und biologisch ähnlichen Thrombocid in saurer Lösung (0,004 n Salzsäure) Eiweiß direkt titrieren kann. Wenn man zu einer 100fachen Serumverdünnung in 0,004 n Salzsäure eine verdünnte Thrombocidlösung tropfenweise zusetzt, entsteht zuerst eine Trübung, der im Äquivalenzpunkt vollständige Eiweißfällung folgt. 20 Tropfen 1%ige Thrombocidlösung entsprechen bei 0,05 ml Serum 4,5% Eiweiß, 38 Tropfen 8% Eiweiß, soweit das Serum-Takata negativ ist. Bei positiver Takata-Reaktion sind die Zahlen 4,5 bzw. 8,5% Eiweiß. Die im Handel befindlichen Thrombocidlösungen sind nicht gleichwertig und verändern sich vor allen Dingen mit dem Altern. Im Vergleich mit der Elektrophorese oder der KJELDAHL-Methode besteht gute Übereinstimmung. Die Refraktometerwerte und die Werte der Kupfersulfatmethode lagen mitunter um bis zu 20% höher. K. HINSBERG.

Zur gravimetrischen Bestimmung der Serumeiweißkörper wird nach P. FLEURY, J. COURTOIS u. R. EBERHARD[2] eine neue Modifikation mitgeteilt. Es wird empfohlen, 1 ml Serum zu 10 ml kochendem Alkohol tropfenweise zuzusetzen, dann nach dem Abkühlen auf einen BÜCHNER-Trichter zu filtrieren. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser, mit kochendem Alkohol und dann mit Äther ausgewaschen und alsdann 45 min im Vakuum getrocknet. Man erhält so etwas niedrigere Werte, als wenn man die Eiweißfällung in der Kälte durchführt. K. HINSBERG.

Eine colorimetrische Bestimmung von Fibrinogen mit der Biuretreaktion beschreiben H. ESSER und F. HEINZLER[3]. Die Absorptionskurven der Biuretreaktion von menschlichen Albuminen, Globulinen und Fibrinogen, mit dem BECKMAN-Spektrophotometer aufgenommen, geben fast identische Kurven mit einem Absorptionsmaximum bei 550 mμ. Zur Messung wird die Wellenlänge 490 mμ verwendet, weil hier für alle Proteine eine identische Eichkurve gefunden wurde. Wenn man Plasma rekalcifiziert, das abgeschiedene Fibrin abzentrifugiert, auswäscht und dann in 5 ml n NaOH-Lösung löst, so wird nach Zusatz des Biuretreagenses nach WEICHSELBAUM die Extinktion gemessen. Der mittlere Fehler ist für die Biuretreaktion mit $\pm 0{,}32\%$, für den ganzen Analysengang mit $\pm 3{,}2\%$ angegeben. Bei der gravimetrischen Bestimmung mit Hilfe der Torsionswaage beträgt der Fehler $\pm 4{,}6\%$ und die mittlere Abweichung beider Bestimmungsarten bei der Verwendung von 1 ml Plasma $\pm 7{,}8\%$, bei Verwendung von 2 ml Plasma $\pm 4{,}6\%$. K. HINSBERG.

---

[1] Klin. Wschr. **1952**, 972. Univ. München.

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 1900 (1951). Faculté de Pharmacie, Paris u. Centre Technique, Coopération Pharmac. Française.

[3] Klin. Wschr. **1952**, 991. Medizin. Akad. Düsseldorf.

Tocopherol. *Zur Bestimmung im Plasma* verwenden M. Farber, A. T. Milhorat und H. Rosenkrantz[1] folgende Methode: Das Eiweiß wird durch das gleiche Volumen Äthanol gefällt, das Filtrat mit 5 ml Xylol extrahiert. In diesem Extrakt wird die Carotinmenge durch direkte Colorimetrie bei 490 mμ bestimmt. In einem 2. Teil des Extraktes wird durch Ferrichloridlösung (1,2 mg/ml absoluter Alkohol) und 3 ml α,α'-Dipyridyl (1,0 mg/ml n-Propanol) die Farbe für Tocopherol erzeugt und bei 515 mμ gemessen. Der Tocopherolgehalt errechnet sich nach der Gleichung:

$$\text{mg\% T} = (D_{515} - 0{,}39 \cdot D_{490}) \times F \times \frac{3}{V}.$$

D_{490} ist die Extinktion des Carotins. F ist ein Faktor, der bestimmt wird, indem man den Gehalt an Tocopherol einer Standardlösung in mg% durch die dazu gehörige Extinktion bei 515 mμ dividiert, und V entspricht dem Volumen der Plasmamenge. Der Unterschied dieser Mikro- und der Makromethode beträgt 2%. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung von Testosteron-Propionat in vegetabilen öligen Lösungen verwenden J. J. Madigan, E. E. Zenno und R. Pheasent[2] Semicarbazidacetat, während 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine quantitativen Ausbeuten gibt. Die ölige Lösung, die ungefähr 50 mg Testosteron-Propionat enthalten soll, wird mit 40 ml Petroläther, der mit 90%igem Äthanol gesättigt ist, gemischt, und 8 mal mit je 15 ml 90%igem Äthanol extrahiert. Die alkoholischen Extrakte werden verdampft, mit Hilfe von etwas Methanol in Lösung gebracht und dann mit 15 ml der 0,225 m Semicarbazidlösung gefällt. Man kocht 2 Std am Rückflußkühler, gibt 400 ml Wasser zu, filtriert ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet bei 105° C und wägt. Der Schmelzpunkt der Substanz beträgt 215—216° C. K. Hinsberg.

Bei der manometrischen Bestimmung der Katalaseaktivität mit H_2O_2 wird ein Teil des Fermentes durch das Substrat im Laufe des Versuches zersetzt. D. Appleman[3] beschreibt eine Versuchsanordnung, mit welcher es gelingt, innerhalb der ersten 30 sec 5—10 Meßpunkte zu bekommen, die auf einer Geraden liegen und auf die Zeit 0 extrapoliert werden können. Der Apparat besteht aus einem Differentialmanometer, an welchem ein dreischenkliges Reaktionsgefäß angeschlossen wird, das in einem Schenkel die Fermentlösung, in dem andern die Perhydrollösung in Phosphatpuffer p_H 7 enthält. Die Manometerschenkel sind so geeicht, daß an den Marken die Volumenänderungen in dem Meßgefäß sofort abgelesen werden können. Wird die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt, so wird auf einer Registriervorrichtung die Zeit markiert, wann eine bestimmte Menge Sauerstoff (0,1—2,0 ml) entwickelt ist. Indem man diese Meßpunkte, die bei 10 oder 20° C gewonnen wurden, in ein Diagramm einträgt, ist die Extrapolation möglich. Die Apparatur wird eingehend beschrieben, mit Detailzeichnungen und auch ein Zerreiber wird angegeben, um pflanzliches und tierisches Material sehr fein zu zerkleinern, was für die vollständige Extraktion unbedingt notwendigst. K. Hinsberg.

[1] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **79**, 225 (1952). Cornell Univ. Medic. College, u. The New York Hospital, New York.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1691 (1951). Schering Corp., Bloomfield, N. J.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1627 (1951). Univ. of California, Los Angeles, Calif.

Druckfehlerberichtigung.

In dem Referat H. G. Wiseman, S. S. Stone, H. L. Savage und L. A. Moore, „Die Wirkung von Celiten auf Carotin und Lutein", diese Z. **139**, 121 (1953), muß es in der 3. Zeile statt „Cellulosebasis" richtig heißen „Kieselgurbasis".